

# **AIX MARSEILLE UNIVERSITE**

**Pour l'obtention de**

**L'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES**

Discipline : Géosciences de l'Environnement

**Présentée et soutenue publiquement par**

**Emmanuel DOELSCH**

Le 18 mars 2010

au CEREGE

## **ÉTUDE DU COMPORTEMENT DES ÉLÉMENTS MAJEURS ET TRACES À L'INTERFACE EAU-SOL-PLANTE : UNE APPROCHE MULTI-TECHNIQUE ET MULTI-ÉCHELLE.**

### **JURY**

M. Vauclin Michel	Directeur de recherche, CNRS, Grenoble	Rapporteur
M. Hazemann Jean-Louis	Directeur de recherche, CNRS, Grenoble	Rapporteur
M. Balesdent Jérôme	Directeur de recherche, INRA, Aix en Pce	Rapporteur
M. Habib Robert	Directeur de recherche, CIRAD, Montpellier	Examineur
M. Rose Jérôme	Directeur de recherche, CNRS, Aix en Pce	Examineur
M. Bottero Jean-Yves	Directeur de recherche, CNRS, Aix en Pce	Examineur

# Table des matières

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>3</b>
<b>RAPPORT D'ACTIVITÉS.....</b>	<b>7</b>
<b>1. Un élément chimique versatile : le fer.....</b>	<b>9</b>
1.1 Problématique.....	9
1.2 Principaux résultats.....	15
<b>2. Impact environnemental du recyclage agricole : le cas des éléments traces métalliques (ETM).....</b>	<b>21</b>
2.1 Problématique.....	21
2.2 Principaux résultats.....	25
<i>a. Inventaire des concentrations en ETM des sols réunionnais.....</i>	<i>25</i>
<i>b. Évaluation de la mobilité et de la phytodisponibilité des ETM à l'échelle d'une sous-région.....</i>	<i>27</i>
<i>c. Accumulation et flux des ETM à l'échelle parcelle et colonne de sol.....</i>	<i>27</i>
<i>d. Dynamique des ETM au cours de la minéralisation des déchets organiques.....</i>	<i>33</i>
<i>e. Spéciation des ETM.....</i>	<i>35</i>
<b>PROJET SCIENTIFIQUE.....</b>	<b>45</b>
<b>1. Spéciation et dynamique et des ETM en contexte de recyclage agricole des déchets.....</b>	<b>47</b>
1.1 Spéciation des ETM au sein des déchets et couplage à l'étude de la dynamique de transformation des MO.....	47
1.2 Biodisponibilité des ETM.....	49
<b>2. Éléments majeurs et traces dans les plantes.....</b>	<b>55</b>
2.1 Rôle du silicium sur les capacités épuratoires des bambous.....	55
2.2 Rôle du fer et de la MO sur le cycle et spéciation de l'arsenic à l'interface eau-sol-riz.....	57
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>63</b>
<b>CURRICULUM VITAE.....</b>	<b>71</b>
<b>LISTE DES PUBLICATIONS ET TRAVAUX.....</b>	<b>85</b>
<b>ADMINISTRATION ET ANIMATION DE LA RECHERCHE.....</b>	<b>93</b>
<b>ACTIVITÉS D'ENCADREMENT ET D'ENSEIGNEMENT.....</b>	<b>97</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>105</b>



# **INTRODUCTION**



La compréhension des cycles bio-géochimiques à la surface terrestre demeure plus que jamais un enjeu crucial de la recherche. Les mutations de notre société qui se traduisent par exemple par l'augmentation de l'émission des gaz à effet de serre ou l'augmentation de la production de déchets bouleversent profondément la géosphère en affectant les cycles des éléments chimiques (C, N, polluants, etc.)

La prise de conscience de cette même société impose à la recherche de fournir des éléments de réponse et des solutions aux problématiques aussi complexe que le réchauffement climatique ou la gestion des déchets. Mais, ces réponses ne peuvent (doivent) être fournies que sur la base d'une connaissance la plus fine possible des mécanismes. Par exemple, il sera difficile de proposer des solutions de stockage du carbone sans une connaissance préalable des mécanismes mis en jeu dans le plus grand réservoir de stockage de carbone actuel qu'est le sol (environ 1,5 Gt de C). De même, proposer des solutions de recyclage agricole des déchets organiques sans une prise en compte de l'impact environnemental des éléments potentiellement polluants serait déraisonnable.

Pour mener à bien l'étude de ces cycles, il est nécessaire d'utiliser des outils adaptés aux questions posées. Ainsi, pour l'étude de l'interaction entre des éléments majeurs (fer et silicium) ou dans le cadre de l'étude du comportement d'éléments traces en contexte de recyclage, j'ai privilégié différentes échelles d'observation des phénomènes et le couplage de plusieurs techniques analytiques. Si l'échelle régionale permet de faire émerger des questions ou de révéler certaines anomalies, c'est à l'échelle moléculaire en utilisant des sondes spécifiques que se forge notre compréhension des mécanismes.

Ce mémoire d'habilitation à diriger des recherches est articulé en deux parties principales :

- un rapport des activités de recherche que j'ai conduites au cours des 10 dernières années;
- un projet scientifique qui me permettra d'exposer les pistes que je souhaite suivre au cours des prochaines années.

Le rapport d'activités est également divisé en deux. Dans une première partie, je résumerai les résultats obtenus au cours de ma thèse qui traite du système Fe/Si en milieu aqueux. Dans une seconde partie, je développerai la problématique de recherche que j'ai initiée après mon intégration au Cirad en temps que chercheur. Celle-ci concerne l'impact environnemental du recyclage agricole des déchets à travers le prisme du comportement des éléments traces métalliques.

Le Cirad (Centre de coopération internationale en recherche agronomique pour le développement) est l'institut français de recherche agronomique au service du développement des pays du Sud et de l'outre-mer français. Il privilégie la recherche en partenariat avec les acteurs locaux ce qui conduit à plusieurs avantages mais aussi quelques contraintes. Il est, par exemple, impératif de resituer son travail de recherche par rapport aux problématiques locales et aux réalités économiques. De même, comme les financements sont obtenus pour partie auprès des instances régionales (DAF, Diren conseil régional, général, Chambre d'Agriculture), j'ai été amené à soumettre les conclusions de mes travaux à un public non spécialiste (élus de chambre consulaire, personnels administratifs, etc.), ce qui constitue parfois un exercice périlleux mais toujours enrichissant.

Pour tenter de faire ressortir cette diversité d'activités, je citerai tout au long de ce document non seulement les étudiants que j'ai encadré, les articles publiés mais également certains des rapports rédigés à l'attention de ces partenaires. Un exemplaire des articles publiés à ce jour est jointe à l'annexe de ce document. Les rapports dits de littérature grise sont téléchargeables auprès du site Agritrop (via le site internet du Cirad : [www.cirad.fr](http://www.cirad.fr)).



# **RAPPORT D'ACTIVITÉS**



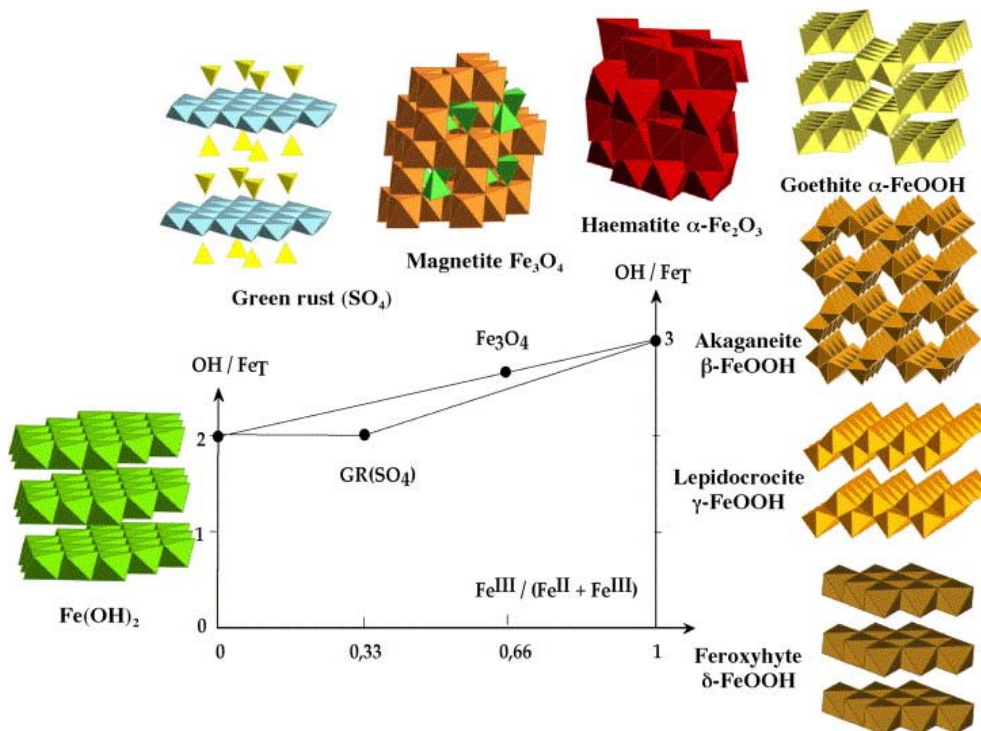


Figure 1: Représentation des différentes phases des oxyhydroxydes de fer formés en fonction du taux d'hydroxylation et de la composition dans le système  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  (Jolivet et al., 2006).

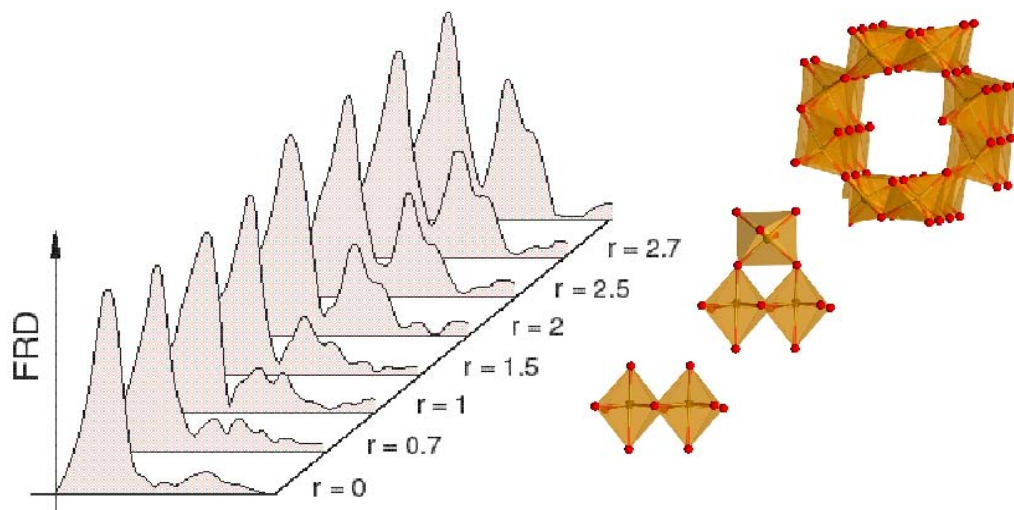


Figure 2: Fonctions de distribution radiale (FDR) en fonction du taux d'hydrolyse et évolution des polymères lors de l'hydrolyse de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Bottero et al., 1994).

# 1. Un élément chimique versatile : le fer

## 1.1 Problématique

L'une des particularités certainement la plus remarquable du fer est liée à son caractère ubiquiste. En effet, que cela soit sous forme réduite, oxydée ou complexée par des molécules organiques, cet élément participe à d'innombrables processus aussi bien biologiques, physico-chimiques que géologiques. Au niveau de la surface terrestre, le fer est un élément chimique particulièrement abondant puisqu'il représente 4,3 % (en masse) de la croûte terrestre. Le fer est ainsi le quatrième élément en termes d'abondance au niveau de la surface terrestre. Il est présent dans plus de 600 minéraux, sous forme d'oxydes, d'oxyhydroxydes, de silicates, de sulfates, de phosphates, de carbonates... Le fer est présent dans de nombreux réservoirs, comme les océans, les fleuves, les eaux du sol mais également dans la biomasse. Le fer participe donc à un vaste cycle géochimique qui met en relation l'ensemble de ces réservoirs.

Si le fer est un élément ubiquiste, la répartition des oxydes et oxyhydroxydes de fer au niveau de la surface terrestre n'est pas homogène. Leur formation dépend des conditions physico-chimiques qui règnent dans le milieu (pH, Eh, saturation en eau... Figure 1). De très nombreux travaux ont été entrepris afin de déterminer quelles étaient les conditions nécessaires pour synthétiser chaque oxyde et oxyhydroxyde de fer ((Jolivet et al., 2006; Schwertmann and Cornell, 1991)). Néanmoins, la formation et l'évolution de ces phases dans les sols restent dans la plupart des cas non résolues. C'est pourquoi, nous avons choisi de détailler les premières phases du passage « de la solution à l'oxyde » (Jolivet, 1994). En effet, ces phases généralement amorphes, qui sont des phases intermédiaires entre les espèces solubles et les minéraux cristallisés, jouent certainement un rôle important au cours des processus d'altération. De plus, nous montrerons que la présence d'éléments chimiques peut changer radicalement les mécanismes de passage de la solution à l'oxyde.

Le passage des ions en solution vers des phases infinies (gels amorphes ou solides cristallins) met en jeu des phénomènes complexes tels que l'hydrolyse des ions métalliques et la condensation des complexes hydroxylés (Blesa and Matijevic, 1989; Jolivet, 1994). En solution aqueuse, les cations hydratés sont entourés d'un cortège de molécules d'eau formant les couches de solvation. Les ions divalents et trivalents de la première série de transition sont tous hexacoordinés. Ainsi l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  forme en condition acide l'ion hexa-aquo  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  qui a une symétrie octaédrique. Le réarrangement électronique qui s'effectue entre le cation et les molécules d'eau coordonnées, entraîne une augmentation de la charge positive portée par les protons. Les molécules d'eau coordonnées se comportent donc en acide plus fort que les molécules d'eau du solvant. Elles ont tendance à se déprotoner. De façon plus globale, c'est le cation hexa-aquo  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  qui se comporte comme un acide en solution aqueuse. La réaction d'hydrolyse, mettant en jeu des équilibres acido-basiques  $\text{Fe}^{3+}/\text{OH}^-$  est donc assimilable à une titration (par la suite, nous utiliserons, pour définir le taux d'hydrolyse, le rapport  $R=[\text{OH}]/[\text{Fe}]$ ). L'analyse de la structure des particules formées durant les premiers stades de l'hydrolyse du chlorure ferrique a été effectuée par EXAFS (Bottero and Bersillon, 1989; Combes, 1988; Combes et al., 1990; Combes et al., 1988), DPAX (Tchoubar and Bottero, 1996; Tchoubar et al., 1991) ainsi que par des mesures de la porosité des clusters formés (Bottero et al., 1994). Pour de faibles taux d'hydrolyse  $R<1$ , l'analyse EXAFS (Figure 2) montre que le fer est à l'état de monomères dans la solution. Lorsque le taux d'hydrolyse  $R=1,5$  est atteint deux types de liaisons fer-fer sont détectées au sein des colloïdes. La première à 3 Å est caractéristique des liaisons fer-fer, pour lesquelles les octaèdres de fer partagent des arêtes. La seconde de 3,45 Å correspond à des liaisons fer-fer par double sommet.

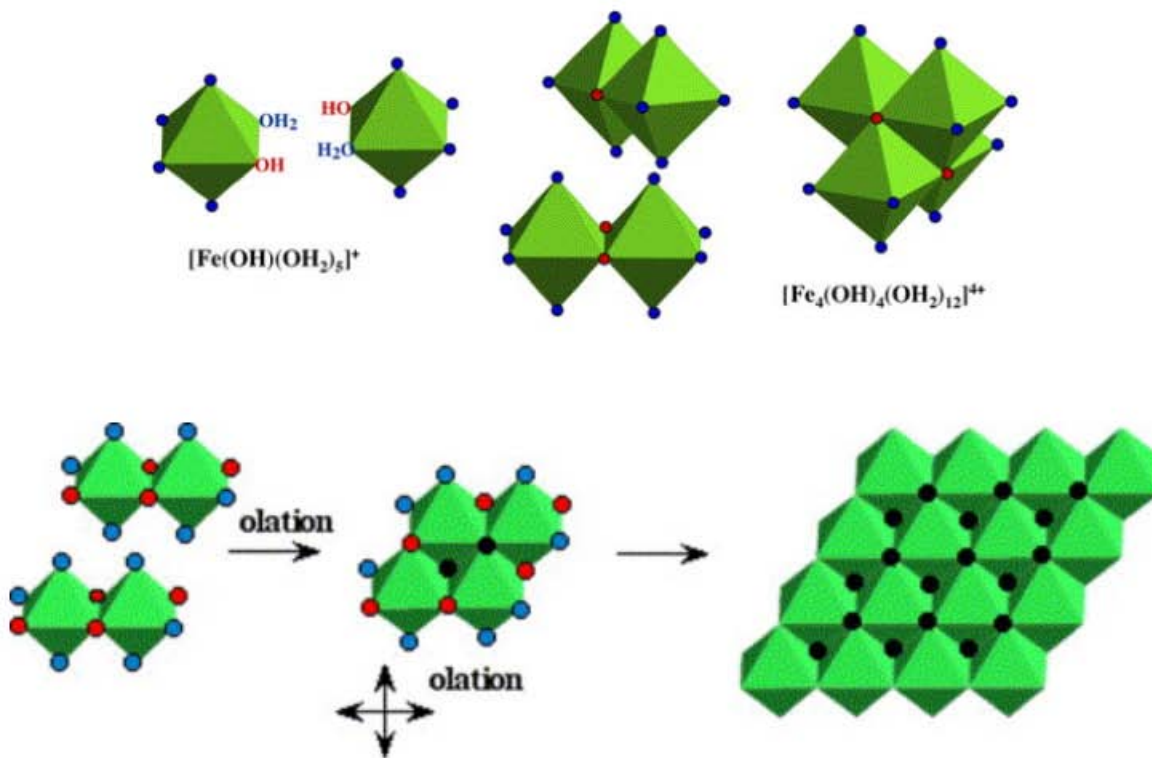


Figure 3: Schéma de la formation du polycation ferreux  $[Fe_4(OH)_4(OH_{12})_2]^{4+}$  à partir de complexes en solution et chemin réactionnel possible pour la formation de l'hydroxyde ferreux  $Fe(OH)_2$  à partir de complexes en solution (Jolivet et al., 2006).

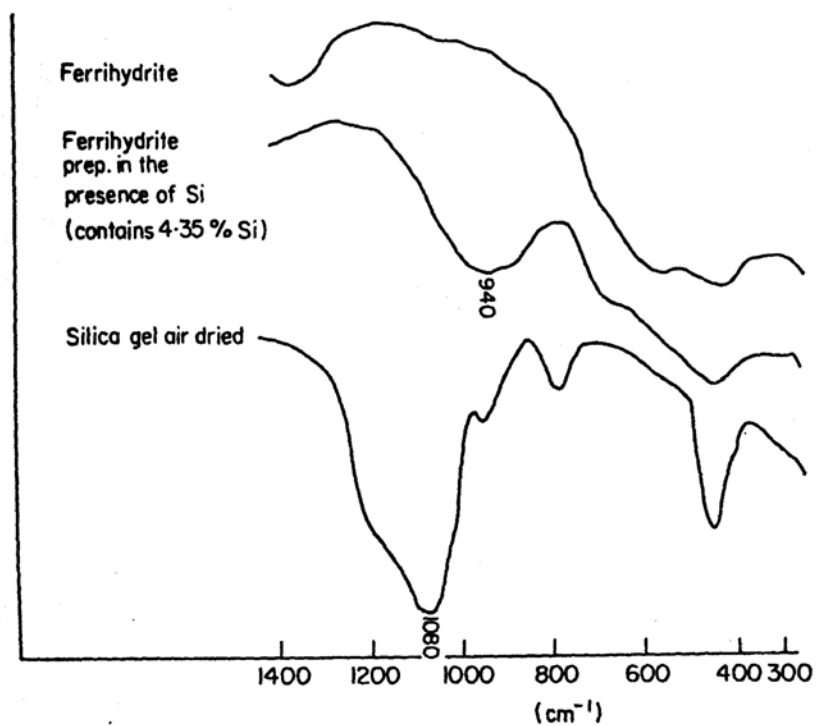


Figure 4: Spectres infrarouge d'une ferrihydrite pure, d'une ferrihydrite riche en Si et d'un gel de silice (Schwertmann and Thalmann, 1976).

L'évolution des colloïdes et l'examen du nombre d'atomes de fer présents à ces deux distances en fonction du taux d'hydrolyse, permet de rapprocher la structure locale des particules amorphes de celle de l'akaganéite. De plus, l'analyse de la distribution de la taille des pores de ces colloïdes, formés par hydrolyse, et de l'akaganéite, qui possède des canaux intracristallins, met en évidence des micropores de 0,5-0,6 nm qui semblent être de même nature dans les deux échantillons. L'analyse de solutions à  $R=1,5$  en fonction du temps ( $t=10$  minutes, 1 heure et 15 jours) a permis de définir les différents stades de croissance des oligomères jusqu'à la formation du polycation  $Fe_{24}$  dont la structure locale est analogue à celle de l'akaganéite. La première étape correspond à l'association d'octaèdres de fer par arêtes pour former des dimères. La deuxième étape est la formation de trimères, un troisième octaèdre se liant au dimère par double sommet. Ensuite ces trimères vont se condenser pour former le polycation  $Fe_{24}$ . La Figure 2 détaille les différentes étapes de l'hydrolyse du chlorure de fer. La structure des polycations formés lors de l'hydrolyse du chlorure ferrique suit donc un certain nombre d'étapes bien distinctes.

En revanche, peu de choses sont connues sur les mécanismes de nucléation et de croissance des polymères ferreux qui précèdent la cristallisation (Henry et al., 1992). Les mécanismes de condensation ont été décrits pour deux cations divalents :  $Pb^{2+}$  et  $Ni^{2+}$ . La condensation commence à  $R=[OH]/[M]=1$  (M pour métal) par la formation d'un dimère. Pour les cations divalents, la charge partielle négative de l'oxygène au sein du pont  $\mu_2-OH$  ( $M-O(H)-M$ ) induit une condensation qui se traduit par la transformation des ponts  $\mu_2-OH$  en ponts  $\mu_3-OH$  et la formation d'un polycation compact :  $[M_4(OH)_2(OH)_n]^{4+}$ . A  $R=2$ , la neutralisation de la solution de métal divalent, conduit à la nucléation et la croissance de l'hydroxyde  $M(OH)_2$ . Cet hydroxyde possède une structure lamellaire de type brucite sans relation structurale avec le polycation évoqué précédemment (Figure 3).

Ces schémas de transformation d'un élément en solution vers une phase cristalline peuvent être modifiées non seulement par des variations des paramètres physico-chimiques du milieu mais également par la présence d'autres éléments chimiques. Par exemple, la combinaison de l'étude à l'échelle atomique du fer et du phosphore a permis de déterminer les différents types de polymères se formant lors des premiers stades de l'hydrolyse (Rose et al., 1997; Rose et al., 1996). La présence d'ions phosphates, même en faible proportion (dès  $[P]/[Fe]=0,02$ ) modifie fortement les étapes de l'hydrolyse de  $Fe^{3+}$ . Seul le stade du dimère est atteint (deux octaèdres de fer partageant une arête). Pour  $R=1$  les octaèdres de fer initialement entourés de 4 molécules d'eau à 2 Å et 2 atomes de chlore à 2,3 Å, perdent un chlorure ce qui indique le début de l'hydrolyse (remplacement de  $Cl^-$  par  $OH^-$ ). Quelques dimères de fer associés par arête sont présents. Mais il existe aussi des liaisons Fe-Fe par simple sommet à une distance de 4 Å. Alors que la polymérisation du fer débute, des liaisons Fe-O-P existent déjà. Pour  $R=1,5$ , la présence des dimères fer-fer par arête est majoritaire. De plus le phosphore est présent dans la 2<sup>ème</sup> sphère de coordination du fer, à des distances de 3,2 - 3,3 Å. Cette liaison de  $PO_4$  sur un dimère de fer, ainsi que l'existence de  $Cl^-$  sur ce dimère, ne permet pas l'association d'un troisième octaèdre de fer par double sommet : les sites de croissance sont bloqués. Pour  $R=2$  ces structures (dimère de fer lié à des tétraèdres de phosphate) se condensent par l'intermédiaire d'octaèdres de fer jouant le rôle de ponts. A une échelle semi-locale, la modélisation du pied des courbes de diffusion des rayons X aux petits angles indique que dès  $R=1$  et pour les différents rapports P/Fe, plus de 80% des octaèdres de fer sont impliqués dans la formation de dimères de fer (Masion et al., 1997a; Masion et al., 1997b). Ainsi le processus de formation des polycations  $Fe_{24}$  n'est pas reproduit et l'hydrolyse du fer est bloquée au stade de dimère en présence de phosphates.



A la suite de ces travaux initiés par J.-Y. Bottero, je me suis intéressé aux interactions potentielles entre le fer et le silicium. Ce dernier, est en effet le deuxième élément en termes d'abondance après l'oxygène dans la croûte terrestre. Il représente en masse 28,8 % et 92% des minéraux qui constituent la croûte terrestre et océanique sont des minéraux silicatés. Devant l'importance de ces deux éléments dans les environnements supergènes, de nombreux auteurs se sont intéressés à l'interaction entre ces deux éléments. De manière générale, il se dégage de l'ensemble de ces études sur l'interaction entre le fer et le silicium plusieurs points importants :

- le silicium affecte la nature, la structure, la cristallinité et la morphologie des oxydes ou oxyhydroxydes de fer synthétiques ou naturels (Glasauer et al., 1999; Kandori et al., 1992);
- le silicium inhibe la transformation des minéraux instables comme la ferrihydrite en minéraux plus stables comme la goéthite ou l'hématite (Anderson and Benjamin, 1990; Cornell and Giovanoli, 1987; Hansen et al., 1994a; Hansen et al., 1994b; Swelund and Webster, 1999; Vempati and Loeppert, 1989);
- le silicium modifie la formation d'oxydes ou d'oxyhydroxydes obtenus par oxydation d'une solution de  $\text{Fe}^{2+}$  (Schwertmann and Thalmann, 1976; Zahurul, 1984).

A titre d'exemple de ces travaux, Schwertmann et Thalmann (1976) ont notamment étudié l'influence de la présence de silicium en solution lors de la formation de lépidocrocite obtenue par oxydation d'une solution de  $\text{Fe}^{2+}$ . En faisant varier la teneur en silicium dans la solution initiale et en étudiant la structure des produits finaux, ils ont montré que cet oxyhydroxyde ferrique ne se forme que pour des solutions ayant des rapports molaires initiaux  $\text{Si/Fe} < 10 \times 10^{-3}$ . Lorsque la teneur en Si augmente ( $10 \times 10^{-3} < (\text{Si/Fe})_{\text{initial}} < 50 \times 10^{-3}$ ), ils observent deux phases cristallines: lépidocrocite+ferrihydrite. A partir de  $(\text{Si/Fe})_{\text{initial}} > 50 \times 10^{-3}$ , la lépidocrocite n'est plus détectable et seule se forme la ferrihydrite. Le spectre infrarouge de la ferrihydrite riche en Si présente une bande large à  $940 \text{ cm}^{-1}$  qui n'apparaît pas pour la ferrihydrite pure et qui est décalé à une longueur d'onde plus faible par rapport au gel de silice ( $1080 \text{ cm}^{-1}$ : élongation  $\nu\text{Si-O}$  asymétrique). Un décalage de cette bande d'absorption a également été observé par Wada et Kubo (1975) qui ont étudié des gels composés d'aluminium et de silicium. D'après ces auteurs, le décalage s'explique par l'existence de liaisons Si-O-Al, liaisons qui ont pu être mises en évidence de manière directe par RMN. Ainsi, par analogie, Schwertmann et Thalmann (1976) proposent d'interpréter la bande à  $940 \text{ cm}^{-1}$  par la présence de liaisons Si-O-Fe dans la ferrihydrite siliceuse (Figure 4).

Néanmoins, les mécanismes de l'interaction entre le fer et le silicium ne sont pas clairement établis. S'il semble acquis qu'une fraction du silicium de la ferrihydrite se trouve localisé à sa surface en formant des liaisons Fe-O-Si, les travaux de Parfitt et al. (1992) indiquent qu'une fraction de silicium plus importante quantitativement que la précédente n'est pas désorbée, ce qui laisse penser qu'elle se trouve liée avec le fer au sein de la structure de la ferrihydrite de manière « plus intime ». Pour la totalité de ces travaux, les échantillons synthétiques ont tous subi une phase de maturation par vieillissement et/ou chauffage afin d'accélérer la cinétique de formation des oxydes et oxyhydroxydes de fer. Les premières étapes de l'interaction entre ces deux éléments semblent donc avoir été négligées. Or, elles semblent primordiales pour la compréhension de leur comportement, notamment dans le milieu naturel. Ainsi de nombreuses questions demeurent :

- Les phases formées initialement au cours de l'hydrolyse puis de la condensation du fer en présence de silicium sont-elles des précurseurs des oxydes ou oxyhydroxydes de fer ?
- Le silicium, comme le phosphate, bloque-t-il la condensation des espèces polymériques du fer ?
- Se forme-t-il des colloïdes Fe-Si de petite taille qui pourraient avoir un rôle dans le transfert de ces deux éléments dans la géosphère ?

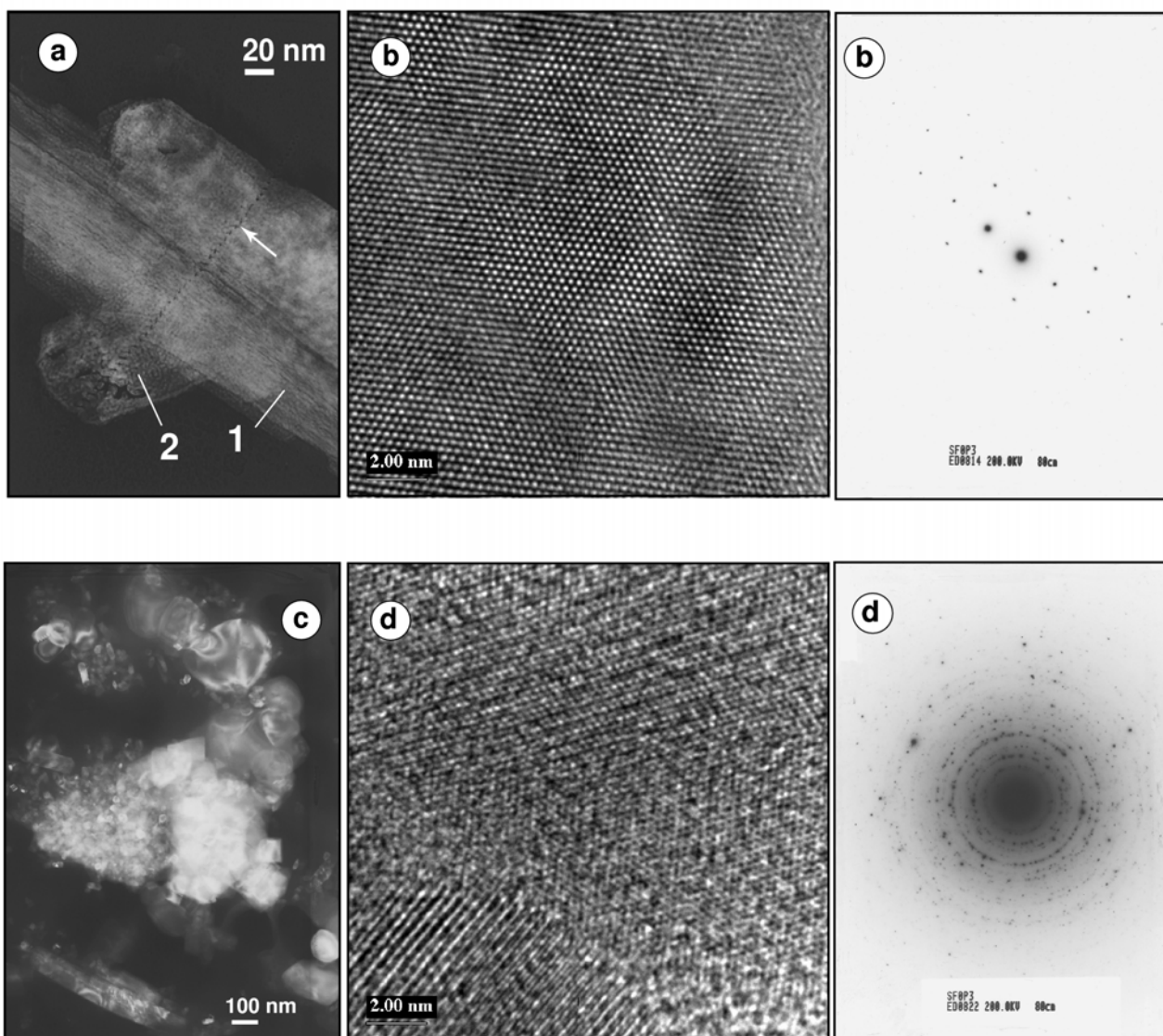


Figure 5: Clichés de microscopie électronique à transmission haute résolution et microdiffraction de particules Si/Fe=0, pH=3 (a. b.) et Si/Fe=0, pH=10 (c. d.) (Doelsch, 2000).

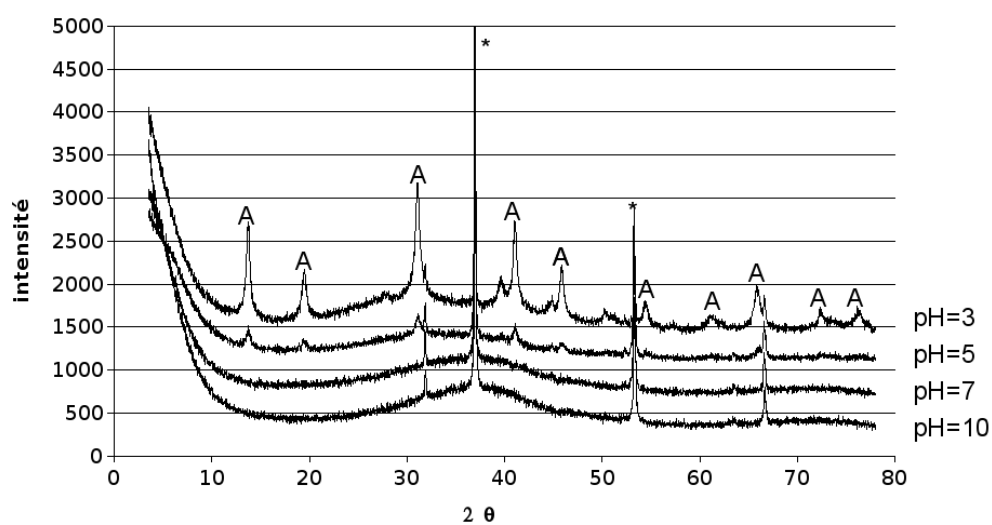


Figure 6: Diffractogrammes de la série Si/Fe=1 ; avec A pour akaganéite et \* pour halite (Doelsch et al., 2000).

## 1.2 Principaux résultats

Les résultats résumés par la suite ont été obtenus au cours de ma thèse et ils ont donné lieu à cinq publications:

- Doelsch, E. , 2000. *Le système Fe(II)-Fe(III)/si en milieu aqueux, caractérisation multi-échelle*. 440p, Université d'Aix-Marseille III.
- Doelsch, E., Rose, J., Masion, A., Bottero, J.-Y., Nahon, D. and Bertsch, P.M., 2000. *Speciation and crystal chemistry of iron (III) chloride hydrolyzed in the presence of SiO<sub>4</sub> ligands. 1. An Fe K-edge EXAFS study*. **Langmuir**, 16(10): 4726-4731.
- Doelsch, E., Stone, W.E.E., Petit, S., Masion, A., Rose, J., Bottero, J.-Y. and Nahon, D., 2001. *Speciation and crystal chemistry of Fe(III) chloride hydrolyzed in the presence of SiO<sub>4</sub> ligands. 2. Characterization of Si-Fe aggregates by FTIR and <sup>29</sup>Si solid-state NMR*. **Langmuir**, 17(5): 1399-1405.
- Masion, A., Doelsch, E., Rose, J., Moustier, S., Bottero, J.-Y. and Bertsch, P.M., 2001. *Speciation and Crystal Chemistry of Iron(III) Chloride Hydrolyzed in the Presence of SiO<sub>4</sub> Ligands. 3. Semi-local Scale Structure of the Aggregates*. **Langmuir**, 17(16): 4753-4757.
- Doelsch, E., Rose, J., Masion, A., Bottero, J.-Y., Nahon, D. and Bertsch, P.M., 2002. *Hydrolysis of Iron(II) Chloride under Anoxic Conditions and Influence of SiO<sub>4</sub> Ligands*. **Langmuir**, 18(11): 4292-4299.
- Doelsch, E., Masion, A., Rose, J., Stone, W.E.E., Bottero, J.-Y. and Bertsch, P.M., 2003. *Chemistry and structure of colloids obtained by hydrolysis of Fe(III) in the presence of SiO<sub>4</sub> ligands*. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.**, 217: 121-128.

Au cours de ces travaux, nous nous sommes intéressés à la caractérisation du système Fe(II)-Fe(III)/Si(IV) en milieu aqueux. Cela nous a amené à caractériser l'impact de plusieurs paramètres physico-chimiques comme les conditions de pH, de Eh, ou le temps de vieillissement des échantillons, sur la structure des particules formées. La série d'échantillons principale et dite de référence est composée de 6 rapports molaires Si/Fe<sup>3+</sup> (0 ; 0,25 ; 0,5 ; 1 ; 2 et 4) pour 4 pH de synthèse différents (pH=3 ; 5 ; 7 et 10) permettant de comparer l'évolution du système Si/Fe<sup>3+</sup> depuis des conditions acides jusqu'à des conditions basiques. En outre, une attention particulière a été portée à l'étude du système Fe-Si en condition anoxique avec la synthèse, en boîtes à gants, d'échantillons Si/Fe<sup>2+</sup> (Si/Fe<sup>2+</sup>=0-1 ; R=0,6-3).

L'approche privilégiée pour l'étude de la série de référence a été qualifiée de multi-échelles. En effet, nous avons analysé ces échantillons depuis la particule à l'aide par exemple de la microscopie optique jusqu'à l'atome à l'aide de techniques spectroscopiques comme l'EXAFS. Les particules synthétisées ont un diamètre moyen de 5 µm. Leur morphologie est directement liée au rapport Si/Fe et aux conditions de pH. A pH=3, pour les échantillons Si/Fe=0, les formes en baguettes sont prépondérantes (Figure 5). Pour Si/Fe>0, ces baguettes semblent disparaître au profit de formes globulaires. L'analyse des solutions après la centrifugation des échantillons, montre que la quasi-totalité du fer et du silicium initialement introduits dans la solution se trouvent dans la phase solide. L'étude par DRX permet de mettre en évidence une évolution de la cristallinité et de la nature des phases présentes en fonction du pH et de la teneur en silicium (Figure 6). A pH=3, la seule phase détectable est l'akaganéite. Cet oxyhydroxyde de fer est composé de cristallites de petites tailles et/ou mal cristallisées comme en témoigne la largeur des raies de diffraction. Nous avons montré que la proportion d'akaganéite dans les échantillons diminue lorsque la teneur en silicium augmente. Les échantillons synthétisés à pH>3 sont caractérisés, de manière générale, par des phases mal cristallisées qui sont à l'origine de larges bandes de diffusion.



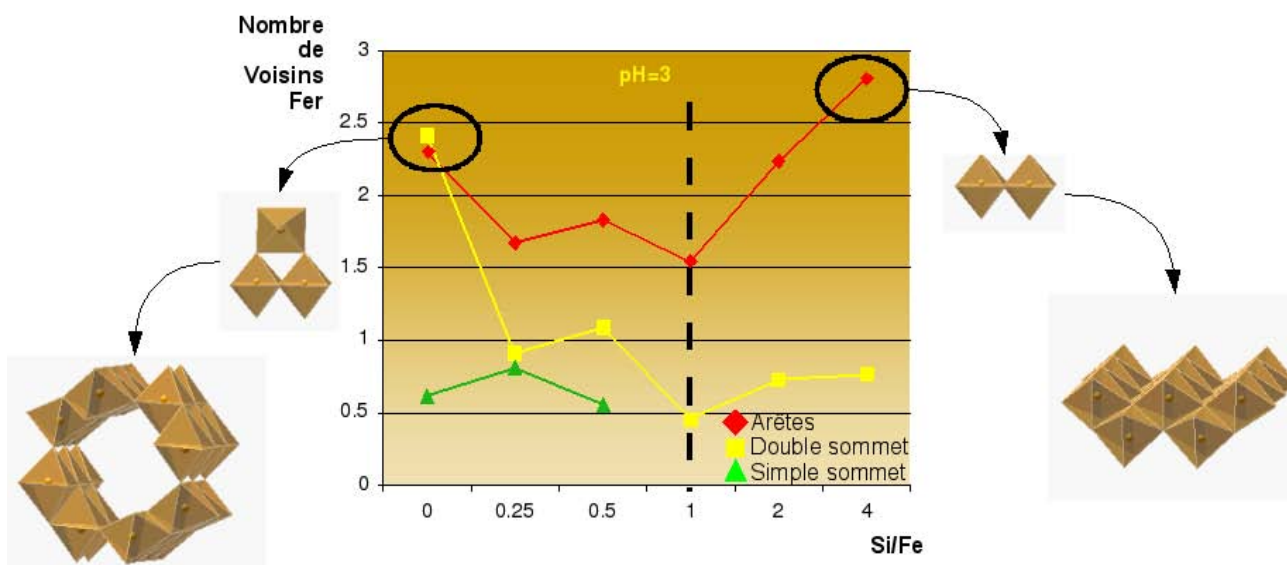


Figure 7: Évolution du nombre de voisins fer en fonction du rapport Si/Fe à pH=3.

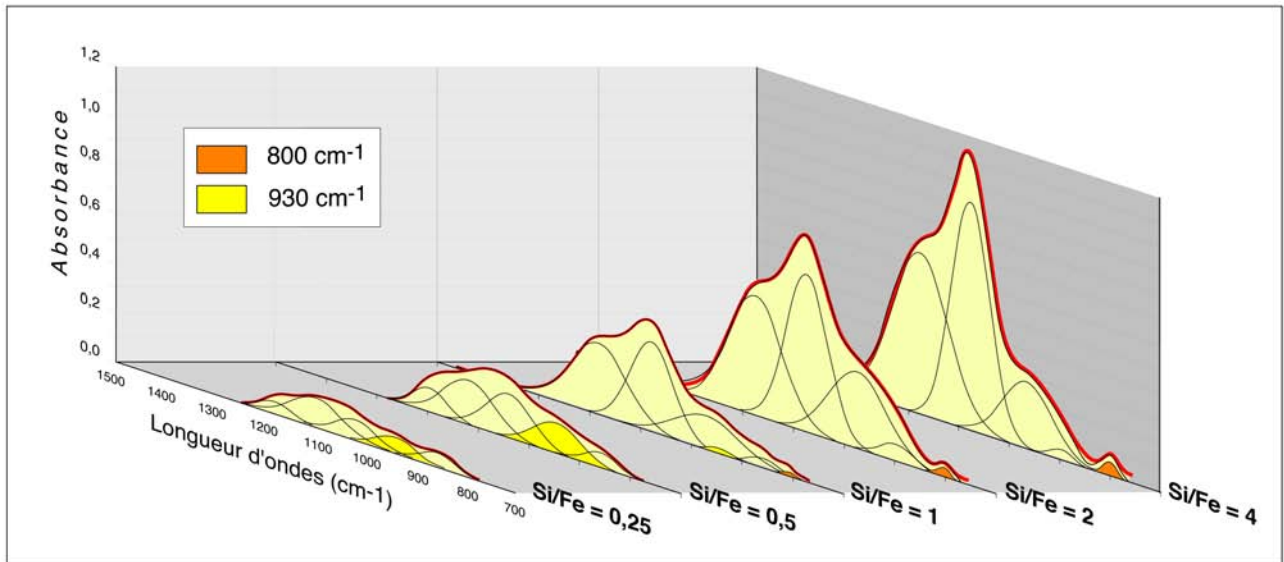


Figure 8: Décomposition du signal IRTF de la région 800-1300 cm<sup>-1</sup> pour la série synthétisée à pH=3.

Deux bandes ont ainsi été identifiées, mais se recouvrent dans la plupart des échantillons, rendant difficile l'interprétation des diffractogrammes. Néanmoins, l'hypothèse de la présence d'un gel ferrique et d'une phase de type gel de silice semble raisonnable. Pour les échantillons Si/Fe=0 (pH=5-10), nous notons la présence de ferrihydrite 2 lignes (données non présentées). Celle-ci tend à disparaître lorsque la teneur en silicium augmente au profit d'un oxyhydroxyde de fer amorphe. Devant le caractère amorphe de la plupart des échantillons de la série de référence, nous avons été amené à utiliser des méthodes permettant l'étude de la structure à l'échelle locale. Des observations, en microscopie électronique à transmission en haute résolution, effectuées sur quelques échantillons, ont confirmé le caractère amorphe des échantillons ayant un rapport Si/Fe>0.

L'analyse à l'ordre semi local des systèmes Fe-Si a montré que les unités de base des précipités sont de taille réduite ( $<7,5 \text{ \AA}$ ). La dimension fractale des agrégats est contrôlée à la fois par les ligands  $\text{SiO}_4$  (qui leurs confèrent des dimensions fractales élevées ; de 1,98 à 2,70) et par le degré de polymérisation du fer. En effet, nous avons pu mettre en évidence une relation linéaire entre la dimension fractale et le nombre de voisins déduits des analyses EXAFS. La compacité des agrégats augmente avec le taux d'hydrolyse, mais diminue avec le rapport Si/Fe (Doelsch et al., 2003; Masion et al., 2001).

L'étude de ces échantillons grâce à l'EXAFS au seuil K du fer n'a pas permis de détecter de manière directe la présence du silicium dans l'environnement local du fer. Toutefois, sa présence semble évidente aux vues des changements de la spéciation du fer. En effet, l'augmentation du rapport Si/Fe se traduit par un changement marqué de la polymérisation du fer (Figure 7). La formation de liaisons par double et simple sommets est réduite par rapport aux systèmes ne contenant que du fer. Le régime de croissance dépend de la concentration en silicium dans le système. Un régime de croissance tridimensionnelle a été décrit pour les échantillons ayant de faibles rapports Si/Fe alors que pour les rapports Si/Fe élevés, la croissance des particules est bidimensionnelle. Les échantillons ayant un rapport Si/Fe=1 représentent une frontière entre ces deux modes de croissance (Doelsch et al., 2000).

Pour tenter de détecter de manière directe l'influence du silicium sur les mécanismes de condensation du fer, nous avons utilisé deux autres techniques spectroscopiques, l'IRTF et la RMN du  $^{29}\text{Si}$ . Grâce à la spectroscopie infrarouge, nous avons montré que le fer et le silicium ne forment pas de particule de silice et d'oxyhydroxydes de fer indépendantes, et que la présence de liaisons Si-O-Fe freine la formation d'oxyhydroxydes de fer. Le rapport Si/Fe=1 constitue une transition entre la formation des liaisons Si-O-Fe ( $930 \text{ cm}^{-1}$ ) et Si-O-Si ( $800 \text{ cm}^{-1}$ ) à pH=3 et pH=5 (Figure 8 et Figure 9). Des clusters de silicium apparaissent lorsque la quantité maximale de liaisons Si-O-Fe est formée, c'est-à-dire pour Si/Fe>1. Ces résultats sont confirmés par la RMN qui démontre la présence de poches de silicium pour les échantillons Si/Fe=2 et 4 pH=3 et Si/Fe=4 pH=5. Le retour à l'équilibre de la magnétisation du  $^{29}\text{Si}$  permet de déterminer la dimensionnalité de ces poches riches en silicium ( $D=2,2$ ) ainsi que la taille de ces poches (2 nm). En couplant ces deux méthodes, nous démontrons clairement comment le pH de synthèse détermine les propriétés structurales des particules formées (Doelsch et al., 2001). De plus ces résultats sont en bon accord avec l'étude par EXAFS au seuil K du fer.

L'étude de l'hydrolyse et de la condensation du fer ferreux en condition anoxique a permis d'étudier les premières étapes de la condensation de cet élément. La formation d'un premier oligomère plan formé de 5 octaèdres de  $\text{Fe}^{2+}$  et 1 octaèdre de  $\text{Fe}^{3+}$  (en jaune sur la Figure 10) a été identifié dès les premières étapes de la réaction. La condensation conduit in-fine à la formation de particules ayant une structure locale analogue à celle de l'hydroxyde ferreux  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Au cours de cette évolution le silicium est apparu comme étant un complexant fort puisqu'il limite de manière significative les liaisons  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{2+}$ . Ce comportement est différent de ce que nous avons montré pour la série de référence ( $\text{Fe}^{3+}\text{-Si}$ ) où le silicium modifie la nature des liaisons entre octaèdre de fer (Doelsch et al., 2002).

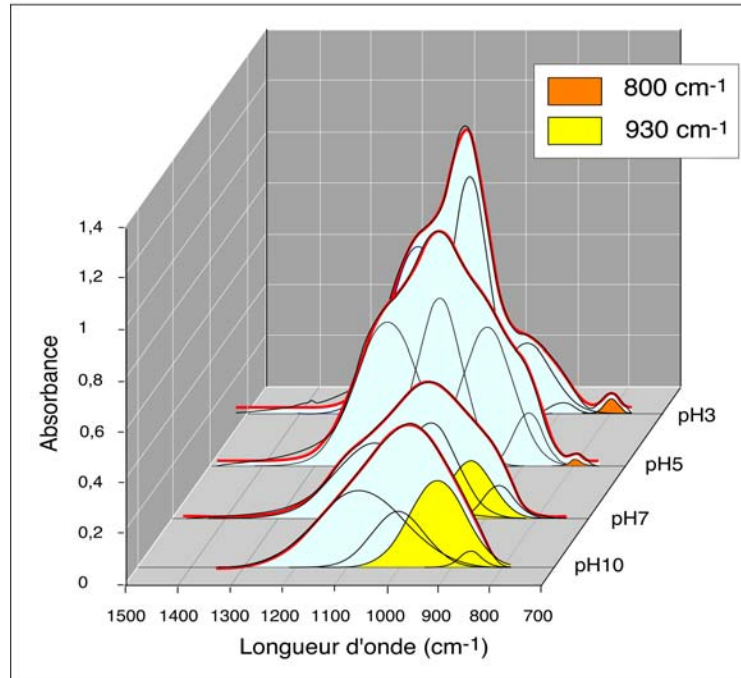


Figure 9: Décomposition du signal IRTF de la région 800-1300  $\text{cm}^{-1}$  pour la série Si/Fe=4 (Doelsch, 2000).

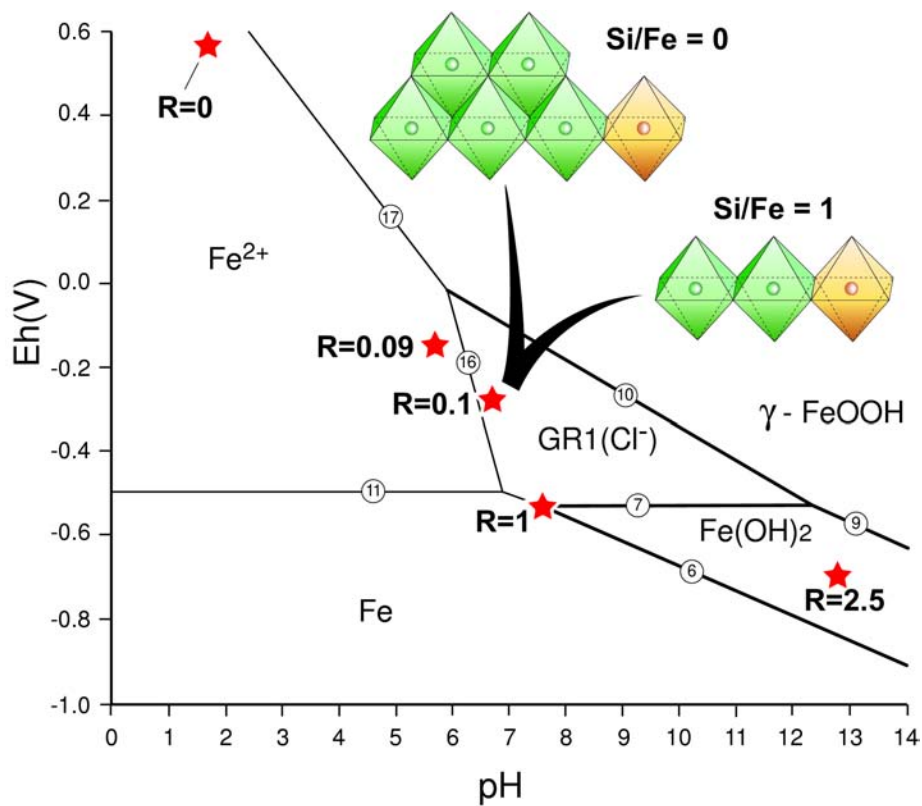


Figure 10: Diagramme Eh-pH du système Fe/Cl à 25°C ( $\text{Cl}^- = 0,4 \text{ M}$ ) et structure des oligomères déterminés au taux d'hydrolyse  $R=0,1$ .

L'ensemble de ces travaux ont permis de montrer que le silicium contrairement au phosphate ne bloquait pas la condensation du fer mais qu'il pouvait influencer la nature des liaisons entre octaèdres. Ils ont permis également de démontrer que l'hypothèse de la formation d'un tétramère compact lors de l'hydrolyse de  $\text{Fe}^{2+}$  n'était pas vérifiée. En effet à bas taux d'hydrolyse, ce sont des oligomères plans préfigurant la structure type brucite de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  qui ont été décrits.

Comme nous l'avons expliqué précédemment, ces travaux ont été conduits à partir d'échantillons synthétisés en laboratoire et à partir de concentrations décimolaires. Plusieurs critères ont conduit aux choix expérimentaux :

- contrôle précis des paramètres physicochimique-chimiques au cours de l'hydrolyse, notamment en milieu anoxique;
- concentrations non limitantes vis-à-vis des techniques analytiques utilisées.

Il peut alors sembler délicat de rapprocher nos résultats des phénomènes observés sur le terrain. Mais des travaux récents confortent nos observations. Ainsi, Pokrovski et al. (2003) ont étudié l'influence de Si lors de l'hydrolyse de  $\text{Fe}^{3+}$  avec des concentrations initiales de 0,01M qui sont proches de celles rencontrés dans les aquifères naturelles. Ces auteurs ont montré, comme nous l'avons fait précédemment, que la présence de Si diminue le nombre de liaisons par arêtes entre octaèdres de  $\text{Fe}^{3+}$ . Les mécanismes que nous avons décrits doivent permettre d'expliquer pour partie le transfert de ces deux éléments au sein de la géosphère.

Les efforts de compréhension des cycle biogéochimiques de ces deux éléments se poursuivent à l'aide de nouveaux outils tels que l'utilisation des isotope stables du Si (Basile-Doelsch et al., 2005). Récemment, il a ainsi été montré que l'adsorption de Si par la ferrihydrite et la goethite fractionnait les isotopes de Si (adsorption préférentielle des isotopes légers (Delstanche et al., 2009)).

A la suite de ces travaux sur le système Fe-Si, j'ai été amené à réorienter mes thématiques de recherche lors de mon entrée au Cirad. En intégrant une unité de recherche dédiée à l'étude du risque environnemental lié au recyclage, je me suis intéressé aux éléments traces métalliques. Les résultats obtenus sur ce nouveau thème font l'objet des paragraphes suivants.



## **2. Impact environnemental du recyclage agricole : le cas des éléments traces métalliques (ETM)**

### **2.1 Problématique**

Afin d'assurer à notre société un développement durable, il est impératif de trouver des solutions de gestion des déchets en particulier les déchets organiques (Clapp et al., 2007). Parmi les solutions disponibles actuellement, citons l'utilisation de ces déchets comme fertilisants ou amendements, comme source d'énergie (électricité, méthanol, etc.) ou production de produits chimiques (alcools, acides organiques, etc.) (Westerman and Bicudo, 2005). Du point de vue de la gestion des déchets, le recyclage agricole est une solution qui permet de valoriser des déchets d'origines variées : agricoles (lisiers, fumier, guano, etc. (Moreno-Caselles et al., 2002)); urbaines (composts, boues d'épuration (Genevini and Adani, 1997)) et agro-industrielles (vinasses produites par les industries de fermentation (Tejada and Gonzalez, 2005)). Le recyclage agricole permet (i) de bénéficier de la valeur fertilisantes des déchets ce qui permet une substitution partielle ou totale des engrais chimiques (Madejon et al., 2001); (ii) d'améliorer la qualité et la quantité de matière organique des sols cultivés (Rivero et al., 2004); (iii) d'améliorer les propriétés physiques de ces sols (Albiach et al., 2001; Pascual et al., 1999; Zebarth et al., 1999) et (iv) d'augmenter l'activité de la microflore et de la faune (Emmerling et al., 2000; Saison et al., 2006). En dépit de ces avantages, il demeure certains inconvénients qui peuvent freiner le développement de cette pratique. Ces inconvénients ont été listés et discutés par Westerman et Bicudo (2005). Ils comprennent : l'intégration de cette pratique dans la conduite des exploitations, la viabilité économique, l'organisation logistique, l'acceptation par la société (nuisance, impact environnemental) et le respect des réglementations environnementales.

L'efficacité agronomique et environnementale du recyclage agricole doit non seulement être basée sur l'étude de la qualité d'un point de vue chimique des matières organiques ajoutées (Doelsch et al., 2009) mais également sur la quantité et les flux des nutriments apportés (Feder and Findeling, 2007) et des polluants potentiels. Parmi ces polluants, les éléments traces métalliques (ETM) doivent être examinés attentivement en dépit de leur faible représentation dans la croûte terrestre (0,6 % en masse). En effet, la plupart d'entre eux présentent la double propriété d'être des oligoéléments et des éléments potentiellement toxiques pour le règne végétal et animal. Plusieurs auteurs ont mis en évidence une contamination des sols cultivés en Cu et Zn suite à l'apport de lisiers de porc (Coppenet et al., 1993; Nicholson et al., 2003; Novak et al., 2004) ou de compost (Hargreaves et al., 2008; Ramos, 2006). L'utilisation agricole des boues d'épuration et des composts peut enrichir les sols notamment en Cd et Pb (Genevini and Adani, 1997; McBride, 2003; Pinamonti et al., 1997). Outre les problèmes d'accumulation et les risques induits de phytotoxicité des plantes cultivées, il convient également de limiter les flux et la dissémination de ces éléments toxiques vers les autres compartiments de la géosphère (McBride, 1999; McBride, 2003; Xue et al., 2003; Xue et al., 2005). De plus, lors de la minéralisation des déchets organiques, les conditions géochimiques et biologiques du milieu changent significativement en affectant le stock et la dynamique de la matière organique, les flux hydriques, la composition et les propriétés physico-chimiques (pH, Eh, etc.) des solutions du sol (Doelsch et al., 2009; Sanchez-Martin et al., 2007). L'ensemble de ces modifications affecte la spéciation des métaux lourds. En effet, l'apport de déchets organiques peut augmenter par exemple la quantité de matière organique soluble du sol qui possède la propriété de complexer les ETM (Stevenson, 1994). La mobilité en phase aqueuse de ces complexes leur permet d'atteindre la zone non-saturée profonde et la nappe (Xue et al., 2003). De plus, l'apport massif de déchets organiques peut entraîner l'apparition de conditions réductrices (de Cockborne et al., 2001; de Cockborne et al., 1999) ce qui est susceptible de modifier profondément la spéciation des ETM, en particulier la fraction échangeable (Quantin et al., 2002).



A partir de cette problématique générique, j'ai développé un nouveau thème de recherche consacré à l'évaluation de l'impact environnemental du recyclage agricole des déchets en me focalisant sur les ETM. Ce nouveau thème de recherche a coïncidé avec mon affectation à La Réunion. J'ai donc bien évidemment orienté ces travaux sur le recyclage agricole en milieu tropical. Comme précédemment, c'est une approche multitechnique et multiéchelle qui a été retenue :

- à l'échelle régionale : inventaire et origine des concentrations en ETM des sols et des déchets ;
- à l'échelle de la sous-région : évaluation de la mobilité et de la phytodisponibilité des ETM ;
- à l'échelle de la parcelle cultivée et de la colonne de sol: quantification de l'accumulation et des flux des ETM
- à l'échelle du réacteur statique: dynamique des ETM au cours de la minéralisation des déchets organiques
- à l'échelle moléculaire : spéciation des ETM au sein de sols et de déchets organiques.



Tableau 1: Concentrations en ETM des sols de La Réunion et comparaison avec la concentration moyenne des sols mondiaux (Kabata-Pendias and Pendias, 2001) et des valeurs seuils réglementaires pour l'épandage des boues d'épuration (Doelsch et al., 2006c).

		Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Zn
		mg.kg <sup>-1</sup>					
Sols de La Réunion	minimum	0.02	35	6.5	0.03	15	57
	médiane	0.15	166	53	0.16	92	146
	moyenne	0.19	300	58	0.19	206	162
	maximum	0.76	1108	164	0.81	1038	398
Sols mondiaux <sup>†</sup>	moyenne	0.53	54	25	<0.1	22	64
Valeur seuil réglementaire (épandage des boues d'épuration)		2	150	100	1	50	300

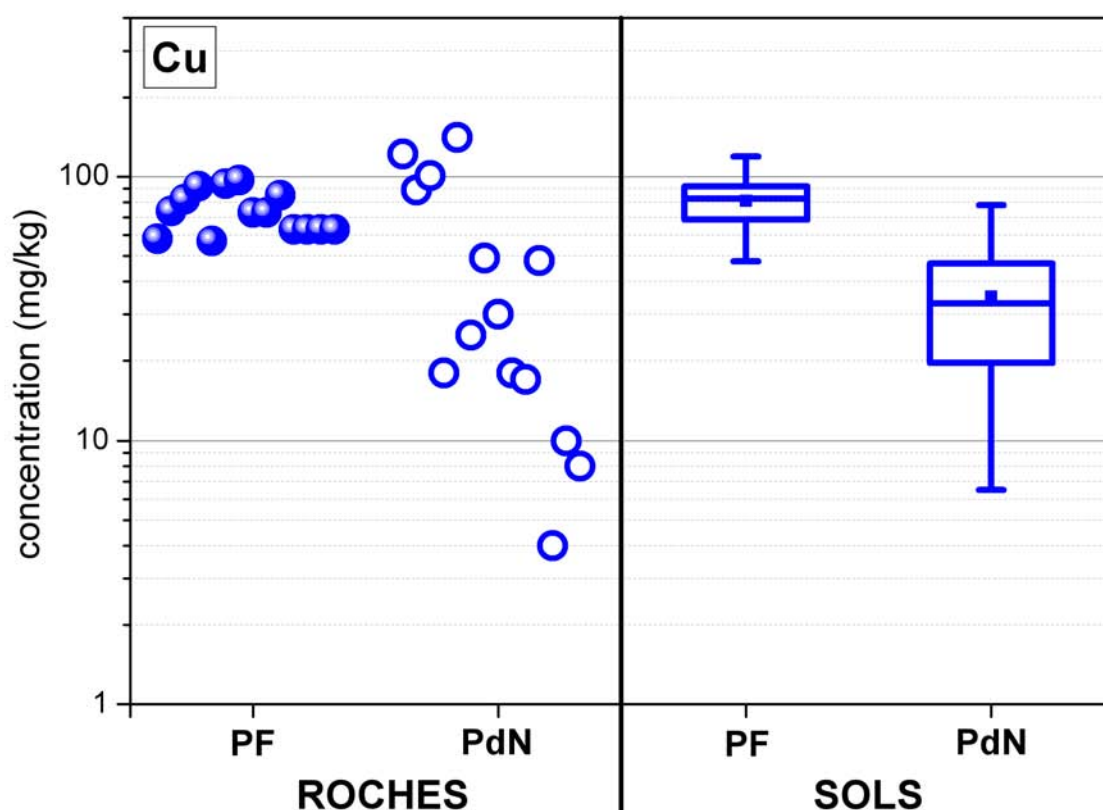


Figure 11: Comparaison des concentrations en Cu mesurées dans les roches issues de l'activité du volcan du Piton de la Fournaise (PF) et du Piton des Neiges (PdN) aux sols développés sur ces mêmes roches (Doelsch et al., 2006d).

## 2.2 Principaux résultats

Les résultats résumés par la suite ont donné lieu à 8 publications (3 articles acceptés et 3 articles soumis) et 11 rapports destinés aux financeurs de ces études. Dans le cadre de ces travaux, j'ai co-encadré ou encadré 2 doctorants (S. Legros et C. Levard), 1 VCAT (B. Collin) et 8 stagiaires (niveaux maîtrise – master recherche).

- Doelsch, E., Saint Macary, H. and Van de Kerchove, V., 2006. *Sources of very high heavy metal content in soils of volcanic island (La Reunion)*. **Journal of Geochemical Exploration**, 88(1-3): 194-197.
- Doelsch, E., Van de Kerchove, V. and Saint Macary, H., 2006. *Heavy metal content in soils of Reunion (Indian Ocean)*. **Geoderma**, 134(1-2): 119-134.
- Doelsch, E., Basile-Doelsch, I., Rose, J., Masion, A., Borschneck, D., Hazemann, J.L., SaintMacary, H. and Bottero, J.-Y., 2006. *New Combination of EXAFS Spectroscopy and Density Fractionation for the Speciation of Chromium within an Andosol*. **Environmental Science & Technology**, 40(24): 7602-7608.
- Doelsch, E., Deroche, B. and Van de Kerchove, V., 2006. *Impact of sewage sludge spreading on heavy metal speciation in tropical soils (Reunion, Indian Ocean)*. **Chemosphere**, 65(2): 286-293.
- Doelsch, E., Moussard, G. and Saint Macary, H., 2008. *Fractionation of tropical soilborne heavy metals--Comparison of two sequential extraction procedures*. **Geoderma**, 143(1-2): 168-179.
- Levard, C., Rose, J., Masion, A., Doelsch, E., Borschneck, D., Olivi, L., Dominici, C., Grauby, O., Woicik, J.C. and Bottero, J.-Y., 2008. *Synthesis of Large Quantities of Single-Walled Aluminogermanate Nanotube*. **Journal of American Chemical Society**, 130(18): 5862-5863.
- Doelsch, E., Masion, A., Cazevieuille, P. and Condom, N. *Spectroscopic characterization of organic matter of a soil and vinasse mixture during aerobic and anaerobic incubation*. **Waste Management**, 29(6): 1929-1935.
- Levard, C., Doelsch E., Rose, J., Masion, A., Basile-Doelsch, I., Proux, O., Hazemann, J-L., Borschneck, D., Bottero J.-Y. *Role of natural nanoparticles on the behaviour of Ni in andosols of la Reunion*. **Geochimica et cosmochimica Acta**, 73(16): 4750-4760.

### a. Inventaire des concentrations en ETM des sols réunionnais

La connaissance des concentrations en ETM des sols de La Réunion est récente (Doelsch et al., 2006d). L'inventaire des teneurs en ETM des sols cultivés (100 échantillons) a permis de montrer que les sols sont acides ( $4,5 < \text{pH} < 6,5$ ), riches en ETM et que ces concentrations sont supérieures à celles rencontrées en métropole et dans le monde (Tableau 1). En cherchant l'origine de ces fortes concentrations (pollution anthropique versus origine naturelle), nous avons montré que les concentrations mesurées dans les sols sont corrélées positivement avec les teneurs en ETM des roches (Albarède et al., 1997; Nativel et al., 1979) produites par les volcans réunionnais au cours de leur évolution (Figure 11). Ceci nous a donc permis de démontrer que les fortes teneurs en ETM des sols de La Réunion sont naturelles et correspondent au fond pédogéochimique naturel. Si la détermination des concentrations totales de ces éléments dans les sols était un pré-requis, il a fallu dans un second temps étudier le comportement de ces éléments en s'intéressant notamment à la mobilité, la phytodisponibilité et la spéciation des ETM.

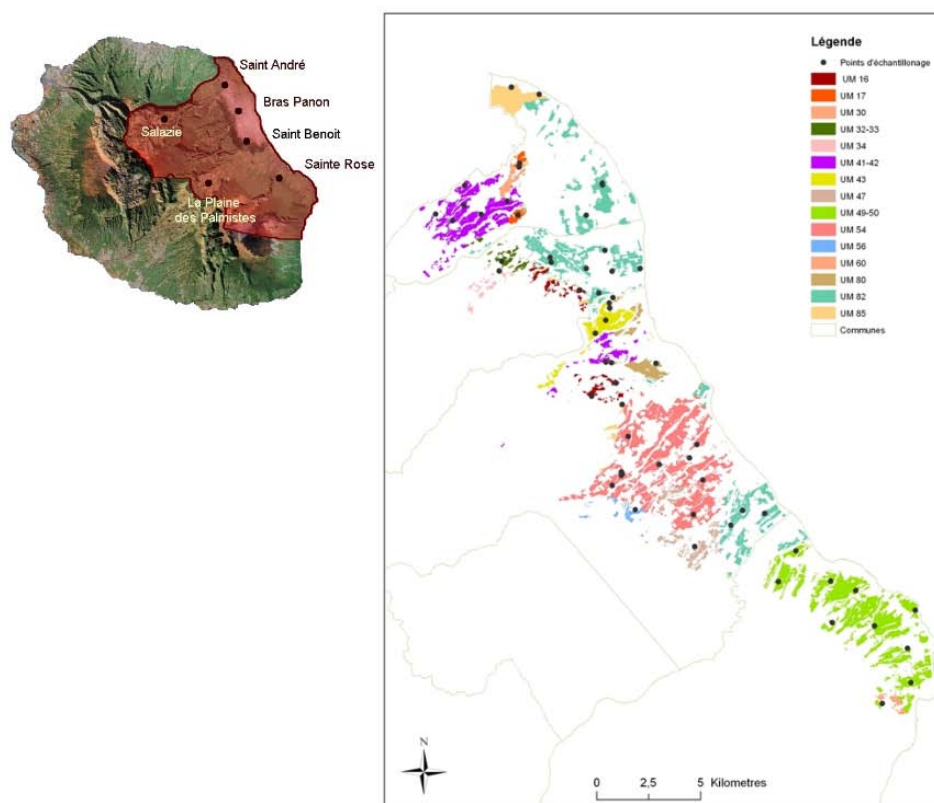


Figure 12: Zone d'étude et répartition des points d'échantillonnage de la sole cannière.

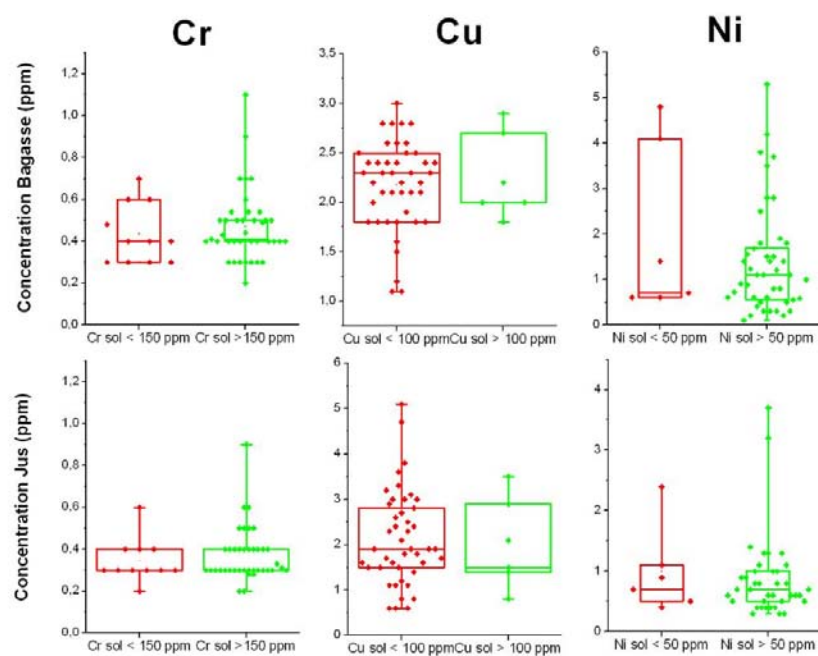


Figure 13: Teneurs en Cr, Cu, Ni dans la bagasse et le jus de cannes à sucre dans deux sous populations : les cannes à sucre se développant sur des sols ayant une teneur totale en ETM inférieure à la valeur seuil (rouge), et des sols ayant une teneur totale supérieure à la valeur seuil (vert) (Collin and Doelsch, 2008).

## **b. Évaluation de la mobilité et de la phytodisponibilité des ETM à l'échelle d'une sous-région**

La pratique de l'épandage agricole des boues d'épuration bénéficie en France d'un cadre réglementaire rigoureux dont l'un des principes est la protection contre les risques de contamination du sol et des milieux (écosystèmes, agrosystèmes, eaux continentales). Ainsi, pour limiter le risque liés aux ETM, l'épandage est interdit dans le cas de boues d'épuration trop chargées en ETM ou sur des sols déjà riches. A La Réunion, les concentrations moyennes en chrome et nickel des sols sont souvent supérieures aux valeurs seuils fixées par l'arrêté du 8 janvier 1998 (arrêté fixant les prescriptions techniques applicables aux épandages de boues urbaines sur les sols agricoles, Tableau 1). Cependant, des possibilités de dérogation sont mentionnées dans la réglementation. L'article 11 de l'arrêté du 8 janvier 1998 précise : « Des dérogations [...aux valeurs limites prévues...] peuvent toutefois être accordées par le préfet sur la base d'études du milieu concerné montrant que les éléments traces métalliques des sols ne sont ni mobiles, ni biodisponibles ». Une telle étude a été conduite sur la sous-région de l'Est de La Réunion dans le cadre du volontariat civil à l'aide technique (VCAT) de B. Collin et avec un financement mixte Direction de l'Agriculture et de la Forêt et Observatoire Local de L'Eau de La Réunion.

Nous avons échantillonné 59 sols, sous culture de canne à sucre (Figure 12). Pour chacun des échantillons, nous avons effectué : une analyse des teneurs totales en ETM, un essai de lixiviation pour évaluer la mobilité et une extraction chimique pour évaluer la phytodisponibilité. Afin de compléter cette approche chimique, nous avons prélevé 50 échantillons de canne à sucre sur les parcelles échantillonnées afin d'analyser leurs teneurs en ETM. Les résultats montrent que seules les concentrations en Cr, Cu et Ni mesurées dans les sols sont supérieures aux valeurs seuils réglementaires et que ces concentrations sont naturelles. Pour ces mêmes éléments, les essais de lixiviation et d'extraction chimique sont inférieures aux seuils d'investigation. Cela signifie que la mobilité et la phytodisponibilité de ces éléments est faible. Les analyses effectuées sur les cannes à sucre confirment ces résultats. En effet, les cannes à sucre qui se développent sur des sols très riches en ETM, n'absorbent pas plus d'ETM que les cannes à sucre qui se développent sur des sols moins riches (Figure 13). Sur la base des résultats scientifiques de cette étude, une demande de dérogation est ainsi envisageable.

L'approche qui a été retenue à l'échelle de la sous région pour évaluer la mobilité et la phytodisponibilité des ETM est basée sur des extractions chimiques simples. Les avantages de ces méthodes résident dans leur robustesse et leur facilité de mise en œuvre qui permettent de traiter un nombre important d'échantillons. Néanmoins, ces travaux qui se sont appuyés sur le guide technique édité par l'ADEME et l'APCA (*«Dérogations relatives à la réglementation sur l'épandage des boues de stations d'épuration. Comment formuler une demande pour les sols à teneurs naturelles élevées en éléments traces métalliques ? »*) présentent un inconvénient majeur. En effet, au cours de cette démarche, nous n'avons pas étudié l'impact que pouvait avoir l'épandage de la boue d'épuration sur la dynamique des ETM. C'est pourquoi, nous avons poursuivi nos travaux à l'échelle de la parcelle cultivée et de la colonne de sol afin de déterminer le comportement des ETM après l'épandage d'un déchet organique.

## **c. Accumulation et flux des ETM à l'échelle parcelle et colonne de sol**

L'objectif de ces travaux consiste à évaluer les risques de pollution du système eau-sol-plante par Cu et Zn associés à l'épandage de lisier de porc sur les sols de La Réunion (thèse de S. Legros). Ces deux éléments sont en effet présents en quantité importante dans les lisiers car ils sont ajoutés à la nourriture des animaux pour leurs propriétés d'amélioration de la croissance (Cu) et antibiotiques (Zn). Afin d'atteindre cet objectif, nous avons, en fonction des dispositifs expérimentaux, choisi (i) de quantifier le prélèvement de Cu et Zn par le couvert végétal, (ii) de quantifier l'accumulation de Cu et Zn dans le sol suite à l'épandage de lisier de porc, et (iii) de suivre au cours du temps la composition de la solution du sol afin de quantifier les flux de Cu et Zn solubles.

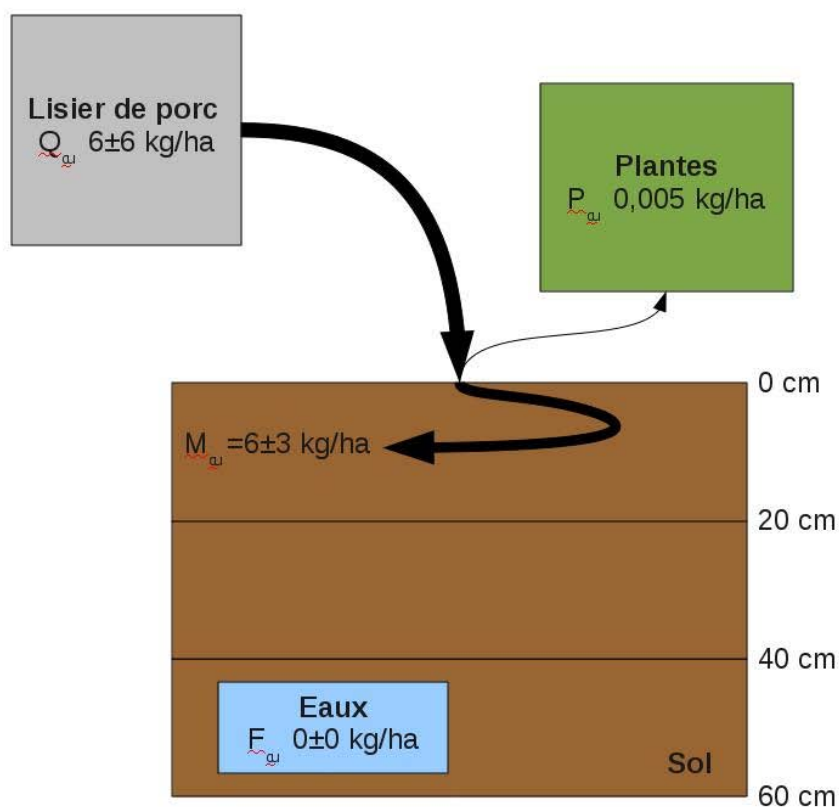


Figure 14: Bilan de masse du cuivre apporté par les différents épandages de lisier de porc sur la parcelle Lisier de la station des Colimaçons (Legros, 2008).

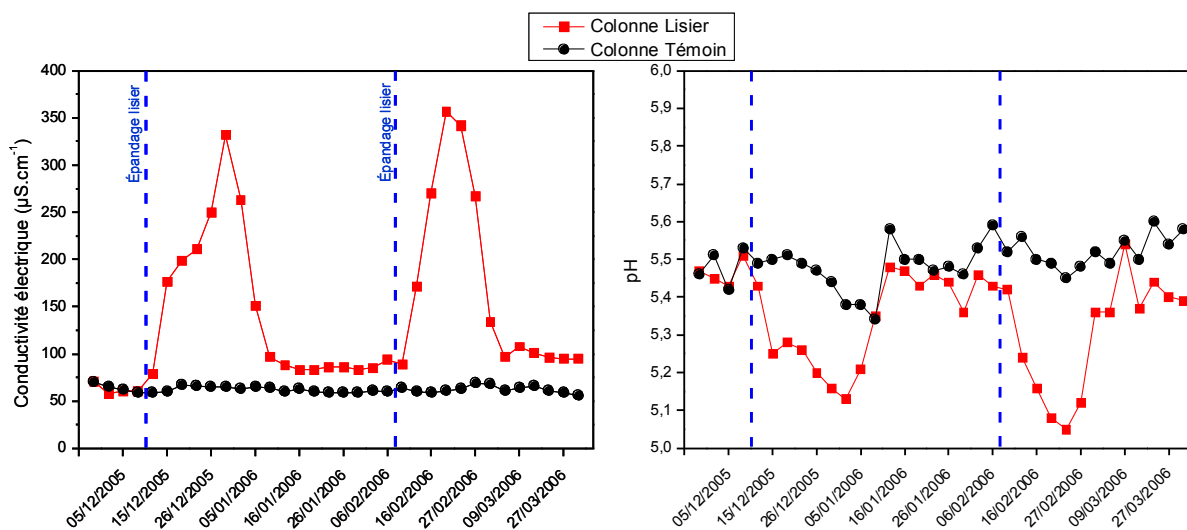


Figure 15: Evolution de la conductivité électrique et du pH en fonction du temps (Doelsch, 2008).

A l'échelle de la parcelle expérimentale (Legros, 2008), les expérimentations et la modélisation s'appuient sur un dispositif de terrain comprenant deux parcelles (cambisol andique – station des Colimaçons) : une parcelle Témoin qui n'a pas reçu d'épandage de lisier de porc et une parcelle Lisier qui a reçu 5 ans d'épandage de lisier de porc. A l'issue de cette expérimentation, nous n'avons pas détecté de différence significative entre les concentrations en Zn des plantes (traînage *Stenotaphrum dimidiatum*) sur la parcelle Lisier et celles de la parcelle Témoin. Par contre, la concentration en Cu des plantes de la parcelle Lisier est significativement supérieure à celle de la parcelle Témoin. Cependant, ce prélèvement ( $0.005 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ ) reste négligeable devant l'apport ( $6 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ ) de Cu par les épandages de lisier de porc (Figure 14).

Une augmentation significative de la concentration en Cu entre 0 et 20 cm et en Zn entre 20 et 60 cm suite aux épandages de lisier de porc a été mise en évidence sur la parcelle Lisier. Ceci semble montrer que Cu et Zn s'accumulent dans le sol. Dans le cas de Cu, nous avons d'ailleurs pu démontrer que la masse de Cu « exogène » observée pour la tranche de sol 0-20 cm est égale à la quantité totale de Cu apportée par les épandages de lisier de porc. Ces résultats nous permettent donc de souligner l'accumulation de Cu et Zn dans le sol (Legros, 2008).

Des campagnes de mesures pour la modélisation des flux d'eau et de Cu et Zn ont été réalisées au cours de deux saisons des pluies (120 jours chacune.) La modélisation des flux d'eau (modèle HYDRUS) associée aux concentrations en Cu et Zn mesurées dans la solution des sols prélevée à 60 cm de profondeur ont permis de calculer les flux de Cu et Zn à 60 cm. Les flux de ces deux éléments sont équivalents sur la parcelle Témoin et la parcelle Lisier. Il semble donc qu'il n'y ait pas de flux de Cu et Zn provenant du lisier de porc à 60 cm de profondeur (Legros, 2008).

Ainsi, si l'on considère les résultats obtenus sur l'ensemble du système eau-sol-plante, on peut conclure sur l'accumulation de Cu dans le sol entre 0 et 20 cm de profondeur. Ce comportement est très similaire à celui observé dans les systèmes tempérés. Dans le cas de Zn, il est plus difficile de conclure en raison de la variabilité spatiale des teneurs en Zn dans les sols étudiés. Néanmoins, il semble que Zn s'accumule entre 20 et 60 cm de profondeur. Ce résultat est différent de ce qui a été observé dans les systèmes tempérés qui montrent en général l'accumulation de Zn dans l'horizon de surface (0-20 cm).

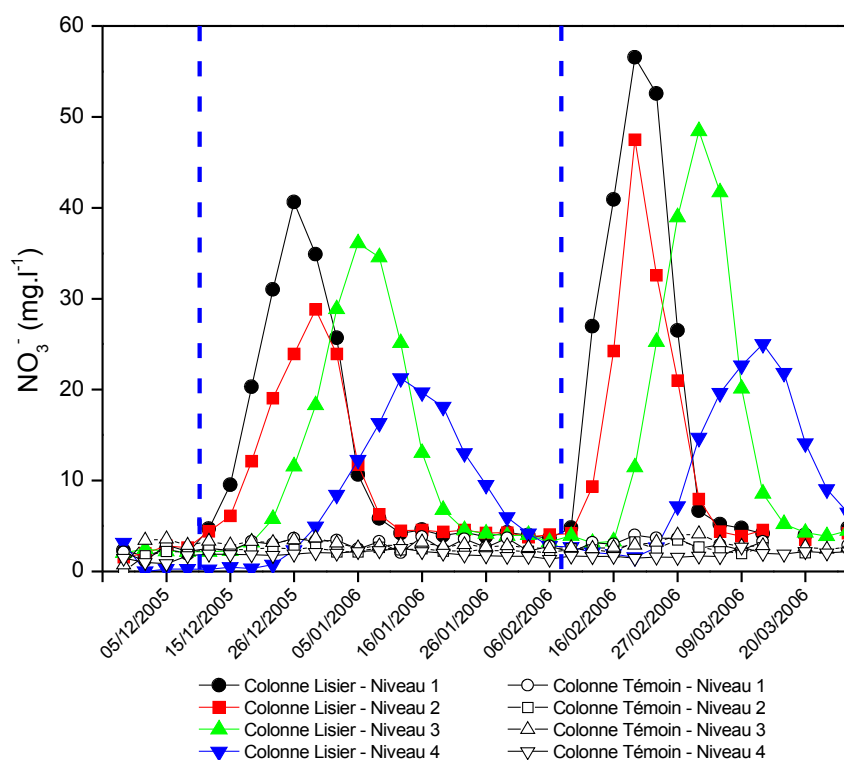


Figure 16: Évolution de la teneur en nitrates en fonction du temps pour les quatre niveaux de prélèvement (Bochu, 2006).

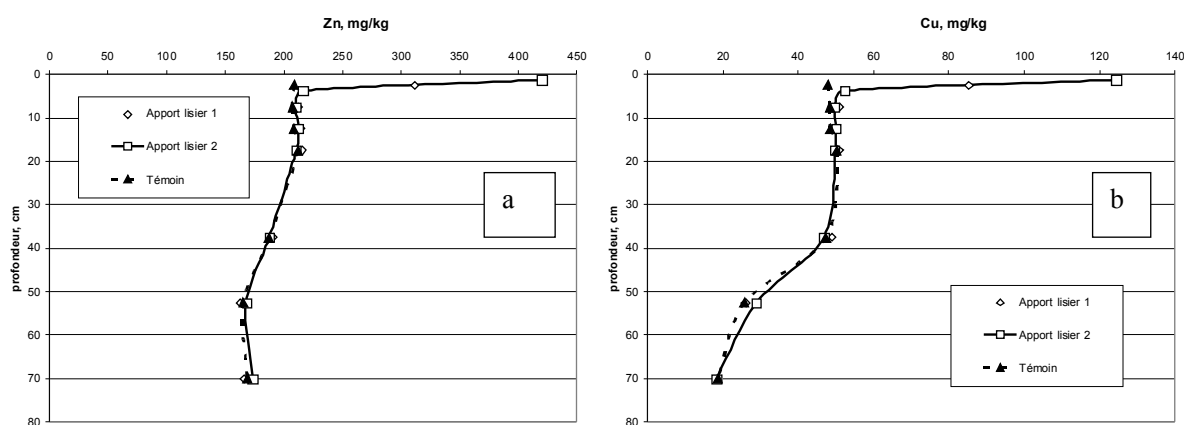


Figure 17: Concentrations en Zn et Cu dans le sol des colonnes (témoin et lisier) au terme de l'expérimentation (Doelsch, 2008).

Tableau 2 : Estimation de l'accumulation de Cu et Zn en fin d'expérimentation (Doelsch, 2008).

	Quantité d'élément apporté par les deux épandages de lisier de porc	Quantité d'élément mesuré dans la tranche de sol 0-10 cm pour les colonnes lisiers A	Quantité d'élément mesuré dans la tranche de sol 0-10 cm pour la colonne témoin B	A-B
Cu (mg)	230	870	610	260
Zn (mg)	620	3375	2640	735

Ne pouvant pas multiplier les sites expérimentaux car le suivi quasi quotidien est lourd et coûteux, nous avons utilisé un dispositif de colonnes de sol afin d'évaluer l'impact de l'épandage d'un lisier de porc sur un autre sol réunionnais (nitisol – La Mare) dans le cadre du stage de fin d'étude d'élève ingénieur de V. Bochu. Ces lysimètres permettent un suivi fin de l'évolution des paramètres physico-chimiques du milieu ainsi que des flux hydriques et de solutés (Bochu, 2006). Ainsi, nous observons des variations significatives au cours du temps des valeurs de pH et de conductivité électrique suite aux apports de lisier de porc (Figure 15). Cette diminution de pH est consécutive au processus de minéralisation du lisier de porc et plus particulièrement à la nitrification (i.e. la transformation des  $\text{N-NH}_4$  en  $\text{N-NO}_3$  qui s'accompagne d'une libération d'ions  $\text{H}^+$ ). Contrairement aux nitrates, par exemple, qui migrent progressivement dans les colonnes de sol ayant reçu du lisier (Figure 16), les analyses des solutions du sol et leur cumul sur de grandes périodes n'ont pas montré de flux de Cu et de Zn significatifs à la base des colonnes ni même aux profondeurs intermédiaires à l'intérieur des colonnes. La Figure 17 montre les concentrations en cuivre et zinc contenus dans le sol des colonnes en fin d'expérimentation. Ces deux éléments sont immobilisés dans les premiers centimètres du sol. Afin de vérifier que Cu et le Zn apportés par le lisier n'ont pas migré au-delà de la couche 0 – 10 cm, nous avons calculé les quantités de Cu et Zn restantes dans le sol et les quantités apportées par le lisier (Tableau 2). La différence des quantités de Cu et Zn dans la tranche 0-10 cm des colonnes lisier et témoin est très proche des quantités de Cu et Zn déterminés à partir des concentrations des lisiers de porc. Autrement dit, Cu et Zn sont bien accumulés dans les premiers centimètres du sol (Bochu, 2006).

Ces deux expérimentations (Bochu, 2006; Legros, 2008) amènent à des conclusions similaires. Nous n'avons pas observé de flux de Cu et Zn dans la solution du sol, mais une accumulation de ces deux éléments dans les premiers centimètres de sol suite à l'épandage de lisier de porc. Néanmoins, l'échelle d'observation qui conduit à ces résultats ne permet pas de nous renseigner sur la dynamique de ces éléments. En effet, l'absence de flux de Cu et Zn ne signifie pas que leur spéciation n'est pas modifiée après l'épandage du lisier. La minéralisation de la matière organique apportée lors de l'épandage du lisier de porc est susceptible (i) de modifier les conditions physicochimiques du milieu et d'affecter la spéciation des éléments chimiques; (ii) de libérer ces deux éléments s'ils sont complexés à des molécules organiques du lisier. C'est pour tenter d'apporter des éléments de réponse à cette problématique que nous avons réalisé des expérimentations d'incubation de plusieurs couples sol-déchet.



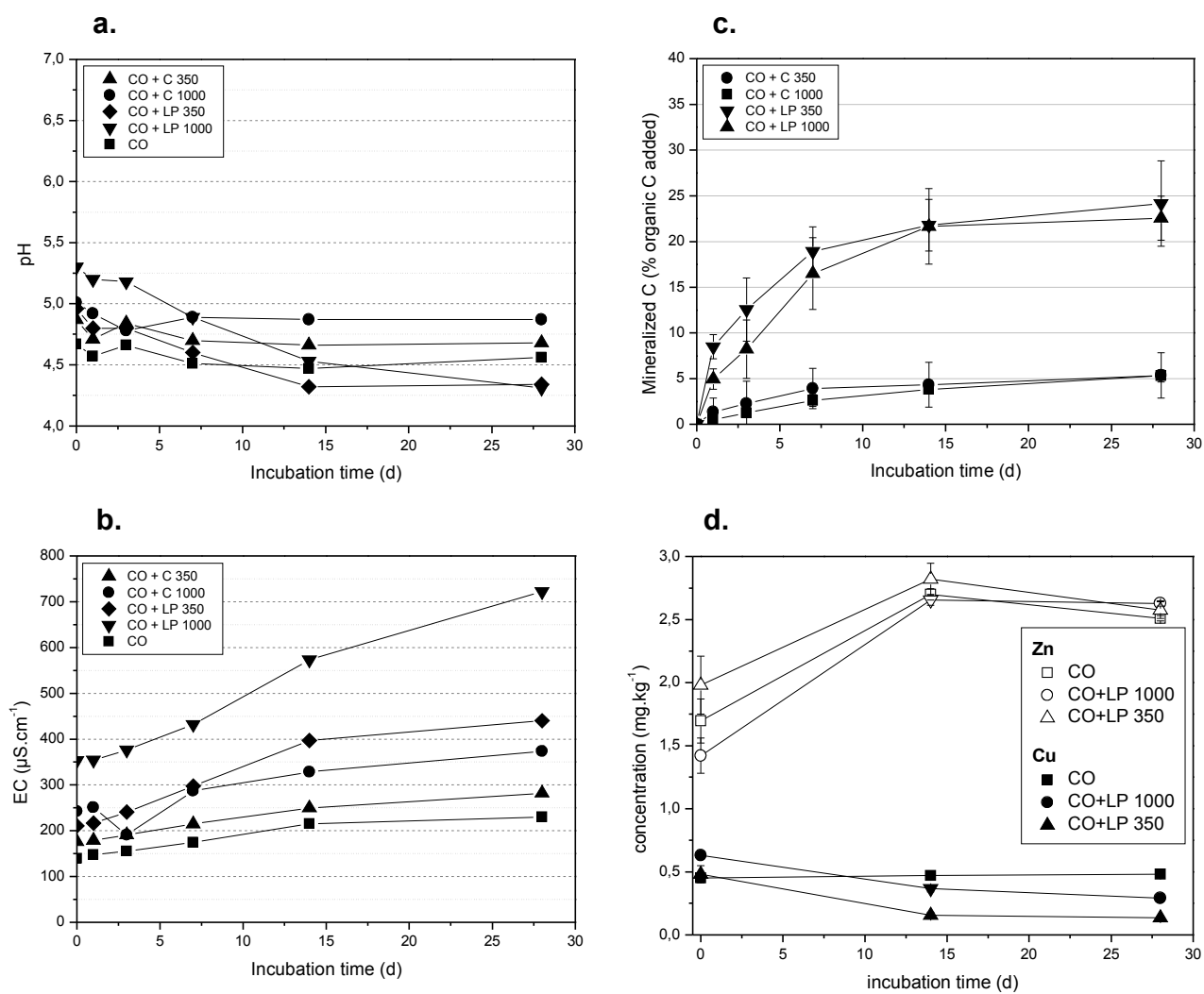


Figure 18: Évolution au cours du temps (a) du pH; (b) de la conductivité électrique; (c) du coefficient de minéralisation et (d) de la fraction échangeable de Cu et Zn au cours des incubations du sol des Colimaçons (CO) + lisier de porc (LP) ou compost de déchets verts (CDV) (Doelsch, 2008).

#### **d. Dynamique des ETM au cours de la minéralisation des déchets organiques**

Des incubations de six couples sol/déchet ont été conduites à 28°C en conditions normalisées afin de suivre l'impact de l'apport de déchet organique sur la fraction échangeable des ETM. Ces travaux ont été réalisés dans le cadre du stage master recherche d'O. Wojciechowicz. Les trois sols sélectionnés sont représentatifs de la diversité pédologique de la Réunion (cambisol andique-Les Colimaçons : CO, nitisol-La Mare : LM et andosol perhydraté-Sainte Rose : SR) et sont caractérisés par des concentrations totales en Cr, Cu, Ni et Zn élevées. Pour les déchets organiques, nous avons choisi deux produits contrastés en terme de composition chimique, état physique et teneurs en ETM : un lisier de porc (LP) et un compost de déchet vert (CDV). Ils ont été incorporés à des doses cohérentes avec le contexte agricole : 350 et 1000 kgN/ha (résumé par la suite par 350 et 1000 respectivement). Un suivi de l'évolution du pH et de la conductivité électrique (CE) a été effectué pendant les incubations ainsi que des mesures de la minéralisation du carbone et de la fraction échangeable des ETM. L'évolution des paramètres physico-chimiques n'est pas identique pour les trois sols. C'est pour CO que nous avons noté les variations les plus importantes : diminution du pH et augmentation de CE (Figure 18). A l'inverse, pour SR, les variations du pH et de la CE sont très faibles pendant l'incubation. Les quantités de C-CO<sub>2</sub> provenant de la minéralisation du lisier sont toujours supérieures à celles du compost quel que soit le sol considéré. La minéralisation du C est proportionnelle à la quantité initiale de déchet (350 vs 1000). L'effet sol est plus complexe à expliciter. Le coefficient de minéralisation permet néanmoins de faire ressortir certaines spécificités des sols étudiés car nous observons des différences significatives entre les trois sols :

- à t=28j, coefficient de minéralisation  $\approx 25\%$  pour CO+LP 350 ou 1000 ;
- à t=28j, coefficient de minéralisation  $\approx 16\%$  pour LM+LP 350 ou 1000 ;
- à t=28j, coefficient de minéralisation  $\approx 16\%$  pour SR+LP 350 et  $\approx 25\%$  pour SR+LP 1000 ;

Classiquement, la variation de la dose initiale de déchet ne modifie pas le coefficient de minéralisation, ce que nous observons pour CO et LM. Les résultats obtenus pour SR sont surprenants. Pour expliquer la différence du coefficient de minéralisation entre les doses 350 et 1000, nous pensons qu'une interaction forte a lieu entre les constituants organiques et minéraux du sol, interaction qui limite la dégradation de la matière organique apportée. Autrement dit, les constituants amorphes du sol de SR (allophane/imogolite) pourraient se complexer la matière organique apportée ce qui aurait pour effet de la « protéger » vis-à-vis des microorganismes.

Au cours de ces incubations, nous avons également mesuré à t=0, 14 et 28 jours la fraction échangeable de Cu, Cr, Ni et Zn. Aucune évolution statistique des concentrations de la fraction échangeable des ETM n'a été observée au cours des incubations de CDV quelque soit le sol (LM, CO ou SR) ou la dose d'apport (350 ou 1000). De même, aucune évolution statistique des concentrations de la fraction échangeable de Cr et Ni n'est observée au cours des incubations de LP quelque soit le sol (LM, CO ou SR) ou la dose d'apport (350 ou 1000).

Pour Cu et Zn, nous pouvons décrire trois évolutions significatives d'un point de vue statistique de la fraction échangeable au cours des incubations :

- pas d'évolution au cours du temps pour LM+LP 350 (Cu et Zn), SR+LP 350 (Cu) ;
- une diminution au cours du temps de la fraction échangeable pour : CO+LP 350 (Cu), SR+LP 350 (Zn), LM+LP 1000 (Cu et Zn) CO+LP 1000 (Cu) et SR+LP 1000 (Cu et Zn)
- une augmentation de la fraction échangeable de Zn pour CO+LP 350 et CO+LP 1000.

Afin d'estimer si ces évolutions sont liées ou non à la minéralisation du lisier de porc, nous avons reporté sur la Figure 18 (d) les concentrations de la fraction échangeable du sol seul CO et des mélanges CO+LP au cours des incubations. La fraction échangeable de Cu pour CO témoin n'évolue pas alors que nous observons une diminution statistiquement significative au cours du temps de la fraction échangeable de CO+LP aux deux doses 350 et 1000. Pour Zn, nous observons pour CO et CO+LP (350 et 1000) la même évolution au cours du temps : une augmentation entre t=0j et t=14j, puis une stabilisation des concentrations de la fraction échangeable à t=28j.

Tableau 3 : Description des protocoles d'extraction chimique séquentielle (Doelsch et al., 2008).

	Stage	Fraction and nominal target phases	Reagent	Shaking time and temperature or ISO standard
<i>m</i> BCR	1	exchangeable + water and acid-soluble	40 ml of 0.11 mol l <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> COOH	16 h at 25 °C
	2	iron and manganese oxides	0.5 mol l <sup>-1</sup> NH <sub>2</sub> OH·HCl at pH 2 with HNO <sub>3</sub>	16 h at 25 °C
	3	organic matter and sulfides	10 ml of 8.8 mol l <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 h at 25 °C, 1 h at 85 °C then reduction of the volume to less than 3 ml at 85 °C
			10 ml of 8.8 mol l <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 h at 85 °C then reduction of the volume to less than 1 ml at 85 °C
<i>m</i> GSC			50 ml of 1 mol l <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> at pH 2	16 h at 25 °C
	4	residual	HF, HNO <sub>3</sub> , HClO <sub>4</sub>	ISO 14869-1
	1	exchangeable	30 ml of 0.1 mol l <sup>-1</sup> NaNO <sub>3</sub>	90 min at 25 °C
	2	adsorbed	30 ml of 1 mol l <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> COONa at pH=5 with CH <sub>3</sub> COOH	90 min at 25 °C
<i>m</i> BCR	3	organic matter	30 ml of 0.1 mol l <sup>-1</sup> Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	90 min at 25 °C
	4	amorphous oxyhydroxides	30 ml of 0.25 mol l <sup>-1</sup> NH <sub>2</sub> OH·HCl in 0.05 mol l <sup>-1</sup> HCl	90 min at 60 °C
	5	crystalline oxides	30 ml of 1 mol l <sup>-1</sup> NH <sub>2</sub> OH·HCl in 25 % CH <sub>3</sub> COOH	90 min at 90 °C
	6	residual	HF, HNO <sub>3</sub> , HClO <sub>4</sub>	ISO 14869-1

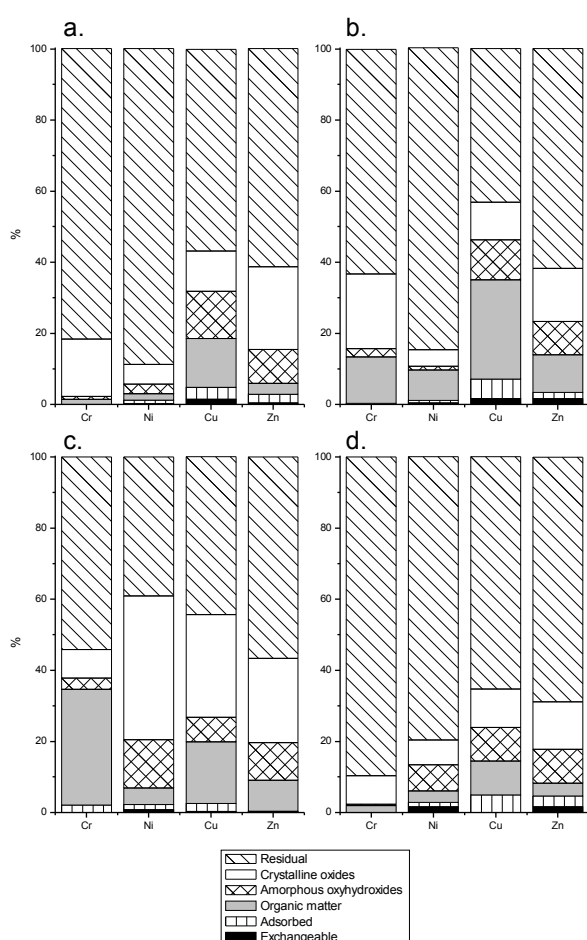


Figure 19: Répartition de Cr, Ni, Cu et Zn pour chaque étape du protocole d'extraction chimique séquentiel *m*GSC pour nitisol LM (a), cambisol CO (b), andosol SR (c) and cambisol SP (d) (Doelsch et al., 2008).

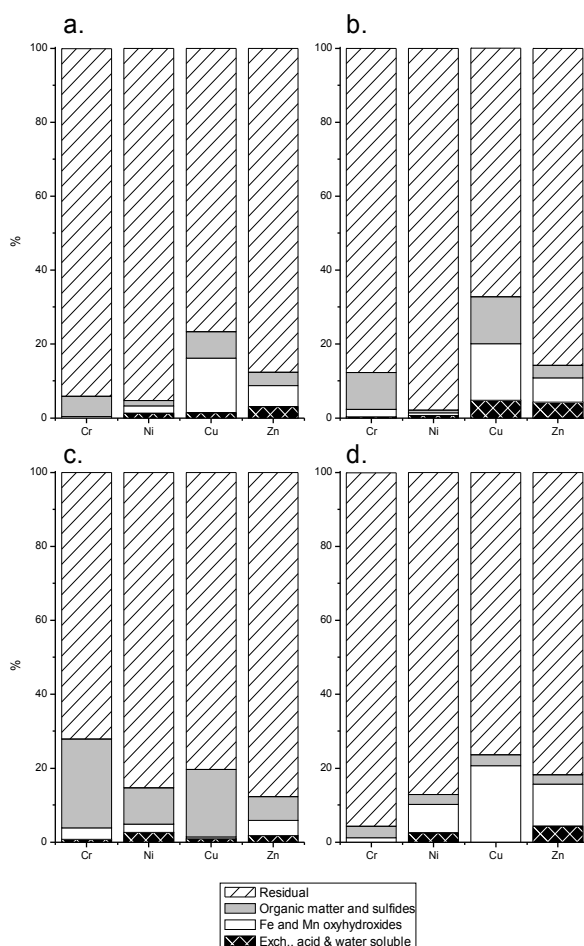


Figure 20: Répartition de Cr, Ni, Cu et Zn pour chaque étape du protocole d'extraction chimique séquentiel *m*BCR pour nitisol LM (a), cambisol CO (b), andosol SR (c) and cambisol SP (d) (Doelsch et al., 2008).

Autrement dit, l'augmentation forte de la fraction échangeable du Zn ne s'explique pas par la minéralisation du lisier de porc puisque nous l'observons pour le sol seul. Malgré des évolutions importantes des propriétés physico-chimiques (acidification et augmentation de la salinité), nous n'avons pas détecté d'augmentation de la fraction échangeable des ETM au cours des incubations. Autrement dit, la minéralisation de la MO des déchets organiques ne se traduit pas par le relargage d'une quantité d'ETM significative, ou si ce phénomène a lieu les ETM sont rapidement piégés par les phases minérales ou organiques présentes dans le sol. Donc, d'un point de vue statique, l'incorporation de déchet de type compost ou lisier de porc ne se traduit pas par une augmentation de la fraction la plus labile des ETM (Doelsch, 2008).

Néanmoins, il convient de limiter la portée de cette conclusion. En effet, les expériences décrites précédemment ont été réalisées sur des périodes d'incubation courtes (28 jours) ce qui n'a pas permis une minéralisation totale du carbone apporté. En outre, nous n'avons étudié que 6 couples (3 sols et 2 déchets) ce qui ne permet pas de prendre en compte la diversité des sols ni celle des déchets organiques. C'est pourquoi, nous avons poursuivi nos efforts de caractérisation des ETM des sols et des déchets en abordant l'étude de leur spéciation.

## **e. Spéciation des ETM**

### **Les sols**

La communauté scientifique reconnaît l'importance de l'étude de la spéciation des éléments traces métalliques (D'Amore et al., 2005) plutôt que la simple prise en compte de leur concentration totale dans les sols. Ceci est particulièrement vrai dans le cas des études de l'impact environnemental de pratiques telles que le recyclage agricole de déchets organiques. Malgré cela, il subsiste des difficultés analytiques qui ne sont pas résolues. En effet, le sol est une interface complexe dans laquelle se trouve des composés organiques, des composés inorganiques, des solutions, des gaz dont la réactivité dépend de paramètres physico-chimiques variés (Eh, pH, etc.). Dans ce milieu, l'identification de la spéciation, c'est-à-dire de la (ou des) phase(s) porteuse(s) d'éléments chimiques présents à l'état de traces, demeure donc un challenge scientifique. Parmi les méthodes développées pour l'étude de la spéciation des ETM dans les sols, il faut citer les méthodes chimiques de type extraction séquentielle (Ure and Davidson, 2001) et les méthodes spectroscopiques telles que la spectroscopie d'absorption des rayons X (Bertsch and Hunter, 2001). Si les méthodes chimiques sont critiquées pour leur manque de sélectivité, elles présentent cependant l'avantage d'être rapide à mettre en œuvre et facilement reproductibles. A l'inverse, les méthodes spectroscopiques sont longues à mettre en œuvre en raison de la préparation des échantillons et du traitement du signal souvent complexe. C'est pourquoi nous avons essayé, quand cela était possible, d'utiliser ces deux approches afin de pouvoir les comparer.

### ***Approche chimique***

Nous avons étudié la spéciation de Cr, Cu, Ni et Zn au sein de 4 sols caractéristiques de La Réunion qui sont naturellement riches en ces éléments (Doelsch et al., 2008). Pour cela, nous avons mis en œuvre deux protocoles d'extractions chimiques séquentielles : mBCR et mGSC dont les protocoles sont détaillés dans le Tableau 3. Le premier protocole, mBCR, a été sélectionné car il est issu de travaux conduits lors de plusieurs projets européens visant à proposer un protocole unique et potentiellement normalisé (Ure et al., 1993). Le second, mGSC, ressort de l'analyse critique réalisée par Cornu et Clozel (2000) comme étant le plus adapté à l'étude des sols. Certaines similitudes ressortent des résultats obtenus avec ces deux procédures (Figure 19 et Figure 20). D'une part pour les deux protocoles, les fractions échangeables représentent les fractions les plus faibles de la distribution des quatre ETM (<5% de la quantité totale en éléments traces métalliques). D'autre part, les deux protocoles indiquent que la fraction résiduelle des quatre sols est toujours la plus riche en Cr, Cu, Ni et Zn (de 39.1% à 97.9%). Par contre, nous avons observé des différences significatives en ce qui concerne les fractions des éléments traces métalliques liés à la matière

organique. Ces différences sont imputables à la nature des réactifs et à l'ordre de caractérisation qui sont différents pour les deux protocoles.

Mais, c'est pour la fraction des éléments traces métalliques associés aux oxyhydroxydes que les résultats des deux protocoles sont les moins concordants, alors que le réactif utilisé est le même (chlorure d'hydroxylamonium). La comparaison des résultats obtenus pour cette dernière fraction indique qu'une fraction importante des ETM qui sont liés aux oxyhydroxydes de fer va être quantifiée dans la fraction résiduelle avec le protocole mBCR. Or, cela peut avoir des conséquences puisque la fraction résiduelle est considérée comme non réactive vis-à-vis de la dynamique des ETM, alors que la fraction liée aux oxyhydroxydes de Fe et Mn est susceptible d'être affectée par des modifications physico-chimiques du milieu de type acidification/ réduction. Nous pensons donc que la procédure mGSC est mieux adaptée aux sols tropicaux et volcaniques que nous étudions. En effet, ce protocole permet une meilleure prise en compte de la fraction des ETM liés aux oxyhydroxydes de fer et manganèse. Or celle-ci est fondamentale pour les sols tropicaux qui sont particulièrement riches en ces minéraux et qui sont de potentiels porteurs d'éléments traces métalliques.

Une approche analogue a été développée afin d'évaluer l'impact de deux années d'épandage de boue d'épuration sur un cambisol de La Réunion dans le cadre du stage de B. Deroche et en collaboration avec la chambre d'agriculture (Doelsch et al., 2006b). En appliquant les deux protocoles décrits précédemment, nous avons démontré que l'épandage de la boue n'affectait pas (i) la concentration totale en ETM des sols, (ii) la spéciation des fractions les plus mobiles et biodisponibles de ces éléments.

Les méthodes d'extractions chimiques séquentielles permettent de réaliser des études de la spéciation des éléments qui est fonctionnelle, car relative au protocole utilisé. Afin de vérifier les informations obtenues précédemment, nous avons choisi la description de la spéciation de certains de ces éléments en utilisant en amont des méthodes de fractionnement physique.

#### ***Approche physique : cas du chrome et du nickel***

L'étude de la spéciation d'un élément trace au sein d'une matrice aussi complexe qu'un sol n'est pas une chose aisée. Aucune méthode unique n'existe et il est indispensable de croiser les informations. Dans notre cas, nous avons choisi de « trier » au préalable les minéraux et les complexes minéraux en utilisant une méthode de séparation densimétrique (Basile-Doelsch et al., 2007) pour un andosol perhydraté prélevé dans l'est de la Réunion. Des solutions de densité 1,9, 2,3, 2,6 et 2,9 sont obtenues par une dilution appropriée de polytungstate de sodium ( $\text{Na}_6\text{W}_{12}\text{O}_{39}$ ). La diffraction des rayons X a permis d'identifier les minéraux présents dans chacune de fractions (Tableau 4).

*Tableau 4 : Minéraux identifiés par DRX dans chacune des fractions (d=densité théorique).*

1,9<d<2,3	2,3<d<2,6	2,6<d<2,9	d>2,9
Saponite (d = 2,2) Zéolite (d = 2,11) Gibbsite (d = 2,44) Allophanes/imogolites (d = 2-2,8)	Gibbsite (d = 2,44) Quartz (d = 2,65) Montmorillonite (d = 2,3-3) Talc (d = 2,58) Allophanes/imogolites (d = 2-2,8)	Albite (d = 2,7) Quartz (d = 2,65) Montmorillonite (d = 2,3-3) Talc (d = 2,58) Allophanes/imogolites (d = 2-2,8)	Magnétite (d = 5,2) Hématite (d = 5,2) Maghémite (d = 4,8) Goethite (d = 4,26) Augite (d = 3,51) Forstérite (d = 3,22) Actinolite (d = 3,04) Clinocllore (d = 2,98)

Ces résultats montrent que la technique de séparation densimétrique permet de séparer certaines phases minérales et organominérales. Seuls les minéraux dont les densités sont proches des limites de coupure peuvent se retrouver à la fois dans la fraction de densité inférieure ou supérieure et dans la fraction dans laquelle est comprise la densité du minéral. Par exemple le quartz de densité 2,65 est légitimement retrouvé dans la fraction  $2,6 < d < 2,9$  mais également dans la fraction  $2,3 < d < 2,6$ . L'andosol perhydraté est issu des matériaux volcaniques du Piton de la Fournaise, plus particulièrement des Cendres de Bellecombe. La composition minéralogique de ces cendres a été étudiée (Mohamed-Abchir, 1996). Ces dépôts sont constitués de minéraux primaires, olivines, pyroxènes, feldspaths et oxydes, et de minéraux secondaires hydrothermaux tels que des zéolites, smectites, chlorites, actinolites, du talc et du quartz. Ces résultats suggèrent que les minéraux contenus dans l'andosol de Sainte Rose sont hérités pour la plupart des matériaux volcaniques parents. Les allophanes et imogolites sont des minéraux secondaires formés dans le sol (Parfitt, 1990).

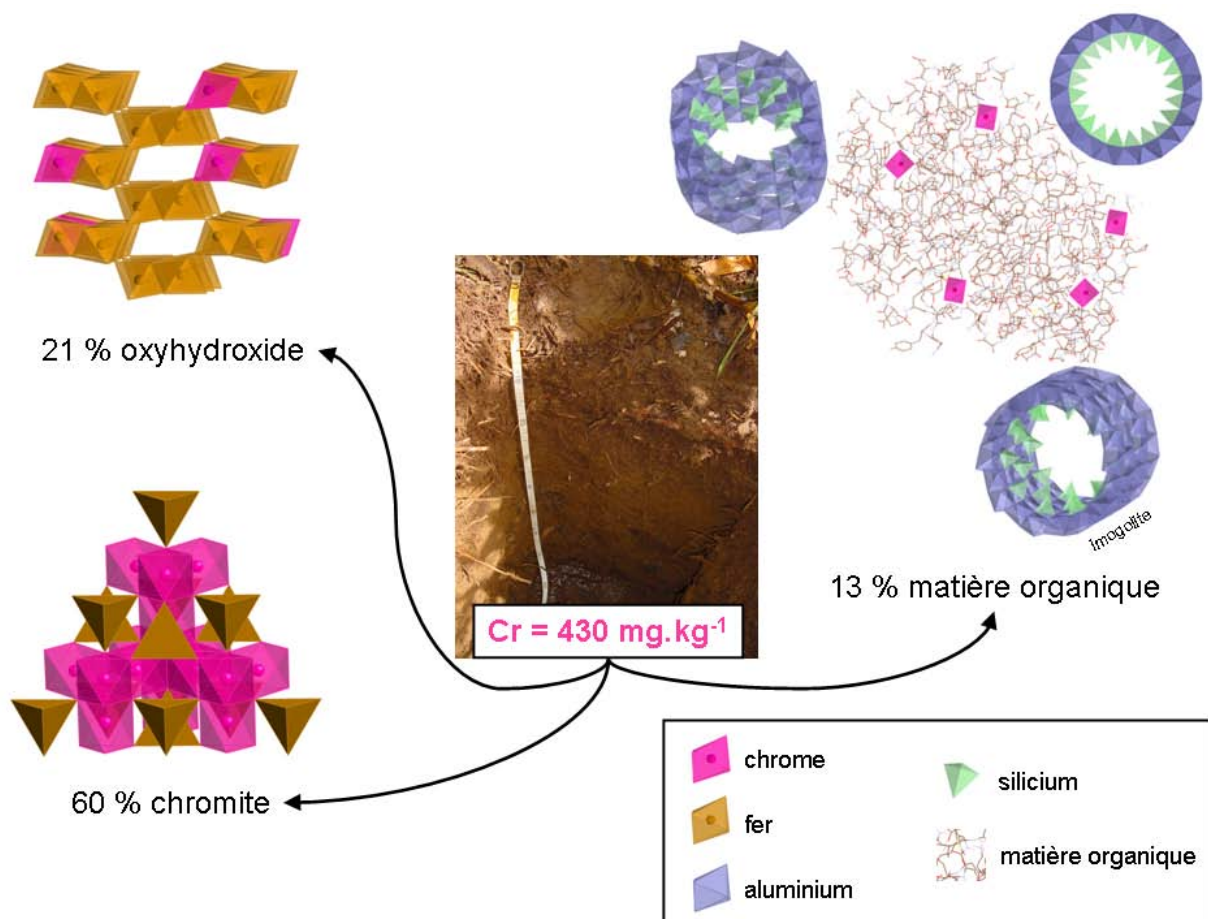


Figure 21: Répartition de Cr au sein de l'andosol (Doelsch et al., 2006a).

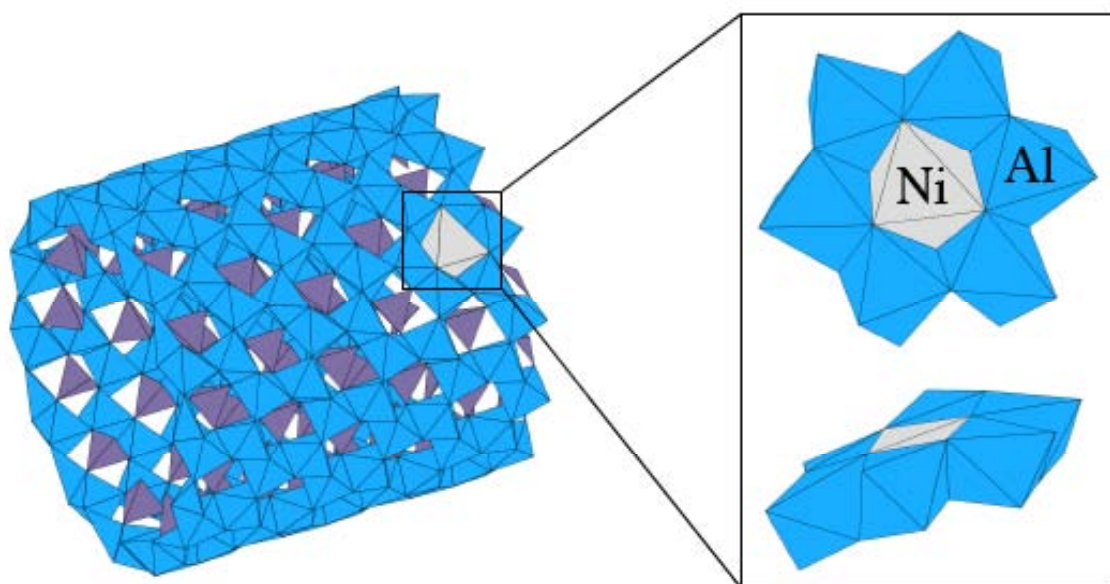


Figure 22: site cristallochimique de Ni au sein des imogolites de l'andosol (Levard et al., sous presse).

La spéciation du chrome et du nickel a ensuite été étudiée au sein de chacune des fractions granulométriques par spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS, XANES). Lorsque le chrome se trouve en symétrie tétraédrique, ce qui est le cas du chrome  $6^+$ , l'hybridation de ses orbitales rend possible la transition d'un électron  $1s$  vers des orbitales moléculaires antiliantes  $3d$ . C'est pourquoi, on observera sur le spectre d'absorption un préseuil formé d'une seule bande intense et correspondant à la transition vers les orbitales à caractère dominant  $3d$ . Par contre en symétrie octaédrique, cas du chrome  $3^+$ , la première transition autorisée est celle de l'orbitale moléculaire à caractère  $4p$  qui est la transition correspondant au seuil, il n'y a donc pas de préseuil. L'absence de préseuil pour les échantillons de l'andosol brut ou fractions densimétriques, indique que le chrome est présent uniquement sous son degré d'oxydation  $3^+$ . Ce qui signifie que le chrome de ce sol se trouve sous sa forme la moins toxique et la moins mobile. Nous avons ensuite réalisé des combinaisons linéaires à partir des spectres de références minérales et organiques pour tenter de reproduire les spectres de nos différentes fractions organo-minérales. En ce qui concerne les sites cristallographiques du chrome, il ressort de notre étude que 60 % du chrome se trouve dans les minéraux primaires au sein des olivines. L'altération de ces phases a conduit à la formation de différents minéraux altérés et principalement des oxyhydroxydes  $CrOOH$  ou d'oxyhydroxyde mixte  $Fe-Cr$ . Ces structures de type oxyhydroxydes correspondent à des composés néoformés suite à la libération des éléments par dissolution de la chromite (21 % du chrome total). Les résultats obtenus pour les fractions les plus denses sont donc tout à fait compatibles avec ceux obtenus pour l'andosol brut pour lequel nous avons mis en évidence le mélange : olivine +  $CrOOH$  +  $Fe-Cr$  oxyhydroxyde. Par contre l'étude des fractions les moins denses, fait apparaître une contribution que nous n'avons pas détecté pour l'andosol brut : le  $Cr$  lié à la matière organique. A partir des concentrations en  $Cr$  de chacune des deux fractions  $1,9 < d < 2,3$  et  $2,3 < d < 2,6$ , nous pouvons estimer que 13% du  $Cr$  total est engagé dans une liaison avec de la matière organique. Ce résultat est comparable à ce que nous avons observé pour ce même sol en utilisant un protocole d'extraction de la matière organique et pour lequel 17 % du  $Cr$  total est extrait par  $Na_4P_2O_7$ . Ces résultats sont schématisés sur la Figure 21 et publiés (Doelsch et al., 2006a).

Comme le montre les analyses chimiques réalisées à partir des différentes fractions densimétriques, près de 76 % du nickel total présent dans l'andosol, se trouve dans les deux fractions densimétriques  $1,9 < d < 2,3$  et  $2,3 < d < 2,6$ . La diffraction des rayons X indique que la minéralogie de ces deux fractions est dominée par la présence d'alumino-silicates mal cristallisés caractéristiques des andosols : les imogolites et/ou allophanes. C'est pourquoi, nous avons étudié dans un premier temps, la capacité d'imogolites synthétiques à retenir le nickel en réalisant des isothermes de rétention. Ces travaux ont été abordés dans le cadre de la thèse de C. Levard. Le maximum de  $Ni$  adsorbé par ses minéraux est de 40 mmol/g imogolite. Etant donné que la surface spécifique de ces minéraux est de  $228 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , l'adsorption correspond à 0,11 atome de  $Ni$  par  $\text{nm}^2$  ce qui est très faible étant donné la grande surface spécifique de ces minéraux. Nous avons ensuite étudié l'environnement local de  $Ni$  au sein des fractions granulométriques et des échantillons obtenus par isothermes grâce à l'EXAFS. Les réponses ont été concordantes pour les deux types d'échantillons (naturels et synthétiques).  $Ni$  est en coordinence octaédrique avec 6 O comme premiers voisins à une distance de 2,05 Å. La deuxième sphère de coordination de  $Ni$  est constituée par 6 atomes d'aluminium qui sont à une distance de 3 Å. Le mécanisme de rétention de  $Ni$  par les imogolites est une adsorption spécifique. Nous avons en effet montré que le  $Ni$  était adsorbé sur la couche de gibbsite des imogolites. Plus précisément, il se localise au sein d'une lacune de la couche dioctaédrique d'aluminium comme le montre la Figure 22 (Levard et al., sous presse).



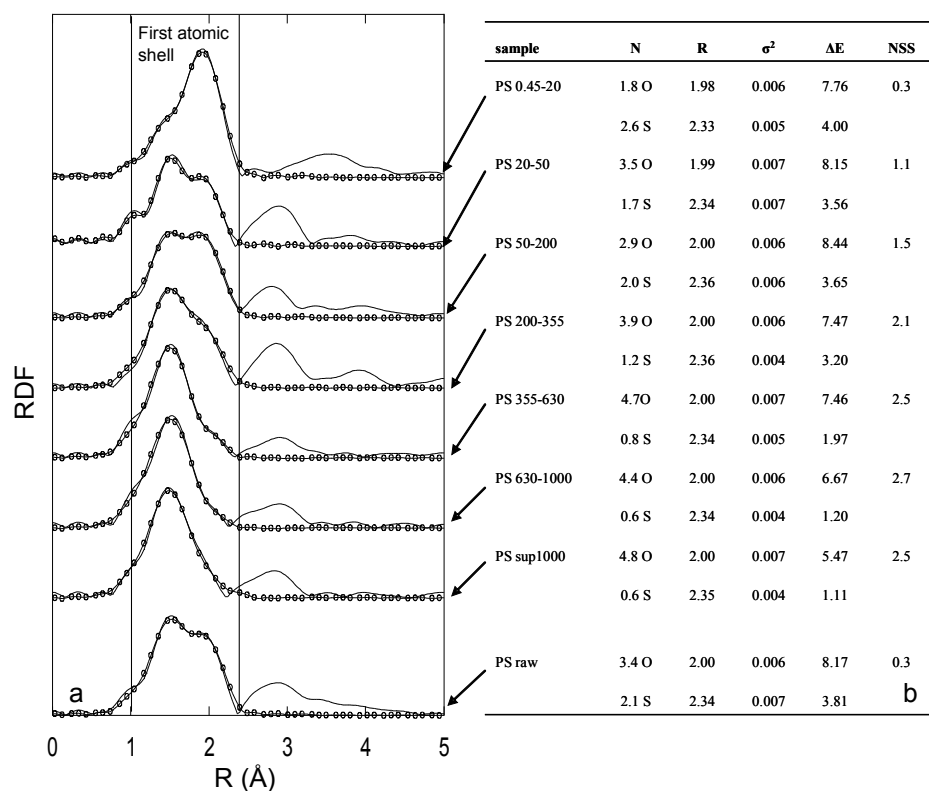


Figure 23: (a) Transformées de Fourier (trait plein) et fit de la première sphère de coordination (pointillés) pour les fractions granulométriques et le lisier de porc et (b) paramètres structuraux déterminés par la modélisation de cette sphère (Legros, 2008).

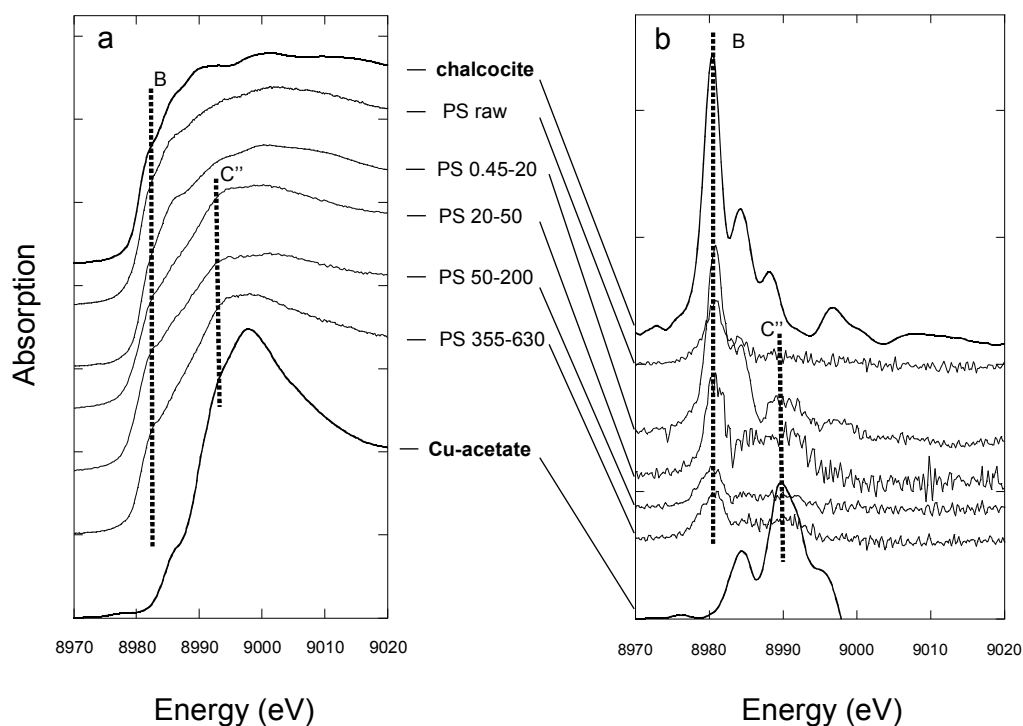


Figure 24: (a) Spectres XANES au seuil K du Cu des fractions granulométriques, du lisier de porc et de deux références (Cu-acétate : Cu(II); chalcocite ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) et (b) dérivées de ces spectres (Legros, 2008).

### ***Spéciation de Cu et Zn dans le lisier de porc***

Afin de mieux comprendre les facteurs qui gouvernent l'accumulation de Cu et Zn dans le système eau-sol-plante, nous avons étudié la spéciation de ces éléments dans le lisier de porc. Cette spéciation a été déterminée à l'échelle moléculaire grâce à la combinaison de plusieurs techniques de séparation (fractionnement granulométrique), de caractérisation (DRX, MEB-EDS,  $\mu$ -XRF, XAS) et de modélisation (CHESS), dans le cadre de la thèse de S. Legros.

Le fractionnement granulométrique nous a d'abord permis de montrer que la fraction du lisier de porc dont la taille est comprise entre 0,45 et 20  $\mu\text{m}$  contient 75 % de Zn et 78 % de Cu. Seulement 0,2 % de Zn et 0,3 % de Cu sont dans la fraction de taille inférieure à 0,45  $\mu\text{m}$  qui est potentiellement la plus mobile. La caractérisation minéralogique des échantillons par DRX a permis d'identifier les phases cristallisées présentes : newbryte ( $\text{MgHPO}_4$ ), struvite ( $\text{MgPO}_4\text{NH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), sylvite ( $\text{KCl}$ ), calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) et quartz ( $\text{SiO}_2$ ). Même si cette méthode n'a pas permis l'identification directe des phases porteuses de Cu et/ou Zn, des hypothèses ont pu être émises. Les méthodes de micro-analyses chimiques résolues spatialement MEB-EDX et  $\mu$ XRF permettent d'identifier des corrélations spatiales entre éléments chimiques. La comparaison de ces corrélations avec les phases minérales observées par DRX permet de valider ces méthodes. Ainsi, la composante pure Ca observée par  $\mu$ XRF et la corrélation Ca avec O observée par MEB-EDX correspondent à la présence de calcite (DRX). La corrélation K et Cl ( $\mu$ XRF) correspond à la présence de sylvite (DRX). La composante pure Si correspond à la présence de quartz. Enfin, la composante pure P ( $\mu$ XRF) et la corrélation P avec Mg (MEB-EDX) correspondent à la présence de struvite et/ou de newbryte. Grâce à ces concordances, nous avons pu avancer des hypothèses sur des phases porteuses de Cu et/ou Zn. En effet, une corrélation entre Cu et S a été observée par  $\mu$ XRF et deux corrélations ont été observées pour Zn par MEB-EDX : entre Zn et O et entre Zn et S. Pour mieux appréhender le système « lisier de porc », nous avons utilisé la modélisation géochimique avec CHESS, ce qui nous a permis de valider la présence de certaines phases minérales dans le lisier de porc par le calcul géochimique : c'est le cas de la calcite. Cela nous a permis également d'identifier des phases minérales qui ont précipité pendant la phase de séchage des échantillons : c'est le cas de la struvite, la newbryte et la sylvite. Enfin, cela nous a permis d'émettre des hypothèses plus précises sur les phases porteuses de Cu et Zn. En effet, dans le lisier de porc les conditions thermodynamiques permettent la précipitation de chalcocite ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) mais aussi d'hydroxyde de Zn ( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ) et enfin de sphalérite ( $\text{ZnS}$ ).

Ces hypothèses ont été vérifiées par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS). Dans le cas de Zn, l'EXAFS, sensible à la nature et au nombre de voisins, a permis de confirmer la présence de voisins S et O dans la première sphère de coordination (Figure 23). Ainsi, la spéciation du Zn a pu être décrite par un mélange de 41 % de Zn lié à la matière organique, 39 % sous forme d'hydroxyde de Zn ( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ) et 20 % sous forme de sulfure de Zn ( $\text{ZnS}$ ). Dans le cas de Cu, c'est le XANES qui a été utilisé car il est plus sensible au degré d'oxydation de l'élément étudié. L'étude des spectres confirme que Cu est très majoritairement sous la forme de sulfure de cuivre ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) et qu'il a un degré d'oxydation +I (Figure 24). La présence de ces formes minérales inorganiques peut s'expliquer soit par leur précipitation en raison des conditions anoxiques qui règnent dans une fosse à lisier ( $E_h = -150$  à  $-500$  mV,  $\text{pH} = 8$ ), soit par l'intervention de bactéries sulfato-réductrices qui ont la propriété de précipiter par exemple des sulfures de zinc.

La solubilité des sulfures de cuivre est très faible et principalement gouvernée par le pH du milieu et non par  $E_h$ . Ainsi, l'accumulation de cuivre qui a été observée sur la parcelle des Colimaçons suite à l'épandage de lisier de porc (cf. 2.2.c), peut s'expliquer par la très faible solubilité de la phase porteuse du cuivre. Les trois formes de Zn décrites dans le lisier de porc (Zn lié à la matière organique, sphalérite et hydroxyde de Zn) sont toutes potentiellement solubles dans un environnement de surface (milieu aérobie et pH compris entre 5 et 8). La minéralisation et/ou la mise en solution d'une partie des phases porteuses du Zn permettrait d'expliquer pourquoi nous avons observé une accumulation de Zn non pas en surface du sol mais plus en profondeur.



En guise de conclusion, il me semble qu'il ressort des travaux exposés plusieurs points positifs. Ainsi pour aborder ces problématiques environnementales complexes, nous nous sommes appuyés sur une approche multidisciplinaire en couplant des techniques analytiques variées et différentes échelles d'observation. C'est ce croisement des informations recueillies à plusieurs niveaux qui permet de faire progresser notre compréhension des mécanismes mis en jeu.

Par exemple, le suivi de l'impact du lisier de porc sur des parcelles expérimentales a permis de montrer la faible mobilité de ces éléments et une accumulation en surface des sols. Mais c'est grâce à une approche moléculaire que nous avons pu fournir des explications sur le comportement des éléments étudiés. Il est d'ailleurs important de souligner que ces résultats vont à l'encontre de ce qui est couramment admis. En effet, pour la plupart des auteurs, c'est la MO contenue dans les lisiers qui serait la phase porteuse des métaux, en particulier pour Cu. Or, nos résultats montrent, pour cet élément, la précipitation d'une phase inorganique au cours de la phase de stockage du lisier.

Nous pouvons également souligner un autre avantage à aborder ces questions environnementales à plusieurs échelles. Les travaux conduits à l'échelle d'un territoire permettent souvent de fournir des éléments aux décideurs locaux pour établir les politiques locales. Cela a été le cas, par exemple, pour l'étude de la mobilité et de la phytodisponibilité des ETM de la région Est de La Réunion. Mais il a été important de confronter ces résultats globaux, obtenus par des méthodes chimiques, à ceux menés à l'échelle moléculaire. En effet, l'étude de la spéciation de Cr et Ni de l'un des sols de cette région a confirmé la faible mobilité et la faible biodisponibilité de ces éléments en fournissant des éléments d'explications robustes.

Malgré ce satisfecit, il convient d'améliorer plusieurs points si l'on souhaite que notre connaissance de l'impact du recyclage agricole des déchets progresse.

Comme cela a déjà été expliqué précédemment, l'épandage de déchet organique est susceptible de perturber fortement les conditions physico-chimiques du milieu, la dynamique de la MO et la spéciation des ETM. Mais enregistrer ces évolutions n'est pas trivial, notamment en ce qui concerne les ETM. Ainsi, nous avons tenté de déterminer l'évolution de la fraction échangeable de certains métaux au cours de l'incubation de déchets organiques. Nos résultats n'ont montré aucune évolution au cours du temps ce qui permet de penser que la minéralisation de la MO des déchets organiques ne se traduit pas par le relargage d'une quantité d'ETM significative. Malgré cette conclusion optimiste, il est également probable que nous n'ayons pas détecté le relargage des ETM. En effet, ces derniers ont pu être rapidement piégés par les phases minérales ou organiques présentes dans le sol. Les outils spectroscopiques que nous avons utilisés se prêtent malheureusement mal à ce type de suivi. Les concentrations sont généralement trop faibles et le signal spectroscopique est un signal moyen pour lequel nous ne sommes pas toujours en mesure de discriminer une composante minoritaire.

Jusqu'à présent, nous avons souvent ignoré la problématique de la biodisponibilité et des risques éventuels d'exportation des ETM vers la chaîne alimentaire. Or, en contexte de recyclage agricole, il me semble crucial de mieux comprendre et définir le rôle des plantes cultivées dans le cycle des ETM.

C'est pourquoi dans le projet de recherche qui suit, je vais développer quelques pistes qui permettront peut-être de faire progresser notre compréhension de la dynamique des ETM dans un contexte de recyclage agricole des déchets.



## **PROJET SCIENTIFIQUE**



Ce projet de recherche est articulé en deux parties principales. Dans une première partie consacrée à l'étude de la spéciation et de la dynamique des ETM, je m'attacherai à décrire les dispositifs que je compte mettre en œuvre afin de caractériser :

- l'étude couplée de la spéciation des ETM et de la dynamique de la matière organique;
- l'étude de la biodisponibilité des ETM.

La seconde partie est consacrée au rôle de certains éléments majeurs sur le comportement des éléments traces vis à vis des plantes. J'aborderai successivement :

- le rôle du silicium sur les capacités épuratoires des bambous;
- le rôle du fer et de la matière organique sur le cycle et la spéciation de l'arsenic à l'interface eau-sol-riz.

## **1. Spéciation et dynamique et des ETM en contexte de recyclage agricole des déchets**

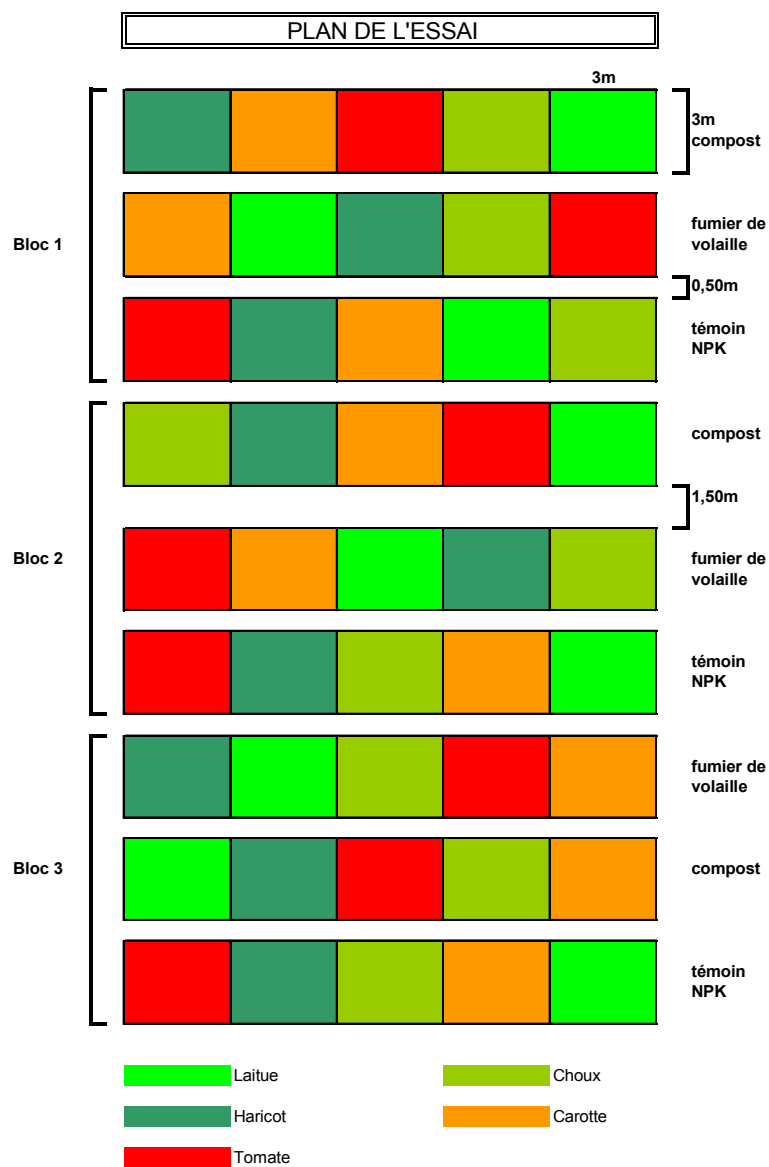
### ***1.1 Spéciation des ETM au sein des déchets et couplage à l'étude de la dynamique de transformation des MO***

L'acquisition des teneurs en ETM des déchets organiques est bien souvent corrélée avec leur mode de production. Ainsi, les effluents d'origine animale (lisier, fumier) sont riches en Cu et Zn en raison de l'utilisation de ces deux éléments dans l'alimentation des animaux. Les effluents d'origine urbaine présentent pour certains des concentrations élevées en Cd, Pb ou Hg qui témoignent des activités humaines. Pour les composts de déchets verts produits à La Réunion, les concentrations élevées en Cr et Ni s'expliquent par la présence de particules de sol qui adhèrent aux végétaux. Nous avons montré, dans le cadre d'une collaboration avec la chambre d'agriculture de La Réunion, qu'il suffisait de 3% de sol (en volume) pour expliquer les concentrations en Cr et Ni de ces composts (Payet et al., 2008). Ces concentrations supérieures aux valeurs seuils ne permettent pas la normalisation et donc la commercialisation de ces produits... alors qu'ils sont destinés à être appliqués sur les sols de l'île!

Autrement dit, si l'origine, les modes de production et de stockage entraînent de tels écarts de teneurs en ETM, il doit en être de même pour la spéciation de ces éléments. C'est pourquoi, il me semble important de poursuivre l'étude de la spéciation des ETM au sein de déchets organiques d'origines variées (urbaine, agro-industrielle et agricole). Pour ces travaux, il faudra poursuivre l'approche initiée pendant la thèse de Samuel Legros en couplant le fractionnement physique des échantillons (granulométrie, densimétrie) et l'utilisation de techniques analytiques spectroscopiques complémentaires ( $\mu$ -XRF, XAS).

Parallèlement à cette approche basée sur un fractionnement physique, une autre voie permettrait de coupler la description de la spéciation des ETM à la dynamique de minéralisation des déchets organiques. De nombreux travaux se sont intéressés à l'étude des cinétiques de minéralisation des apports organiques (C, N) en proposant notamment le calage de modèles (ex : TAO de Thuries et al. (2001), modèle à 3 compartiments : labile, résistant et stable). Les données d'entrée de ce modèle peuvent être obtenues par (i) la réalisation d'incubations en conditions contrôlées, (ii) l'acquisition de spectres IR des matières organiques étudiées (SPIR) ou (iii) la description des fractions biochimiques des matières organiques apportées. Ce fractionnement biochimique permet de déterminer 4 fractions : fraction soluble au détergent neutre, hémicellulose, cellulose et lignine, au sein desquelles la spéciation des ETM pourrait être étudiée.





Parcelle compost (26/10/06)



Parcelle engrais (26/10/06)



Figure 25: illustrations de l'essai maraîchage

Il va falloir dans un premier temps envisager quelques adaptations au protocole VanSoest et al. (Van Soest et al., 1991) initialement mis au point pour évaluer la digestibilité des fourrages. Par exemple, l'EDTA, l'un des réactifs utilisé pour la première fraction, est un complexant fort pour certains ETM (notamment Cu). L'enjeu de ces expérimentations consistera à corrélérer dynamique de la MO et spéciation des ETM. Ces deux approches sont encore trop rarement menées conjointement.

Ces aspects vont être abordés dans le cadre du projet ISARD (Intensification Ecologique des Systèmes de Production Agricoles par le Recyclage des Déchets – financé par le programme Systerra de l'ANR. Ce projet engage pour 4 ans (2009-2012) 10 équipes du CIRAD, de l'INRA, de l'IRD, et de plusieurs universités de France, du Sénégal et de Madagascar et va nous permettre notamment de pouvoir comparer la spéciation, la biodisponibilité d'une large palettes de déchets organiques.

## ***1.2 Biodisponibilité des ETM***

Au cours des précédents chapitres, j'ai peu évoqué le transfert des ETM vers les cultures. Or, en contexte de recyclage agricole, il convient de développer cette approche de manière plus systématique. Les plantes jouent un rôle central dans les écosystèmes anthropisés. Une biodisponibilité élevée des ETM dans les sols agricoles peut engendrer des phénomènes de biotoxicité ou des transferts importants des ETM dans la chaîne alimentaire dont l'homme est l'ultime maillon. A l'heure actuelle, il existe peu d'indicateurs pertinents pour quantifier la biodisponibilité, c'est à dire des indicateurs qui renseignent sur l'aptitude des contaminants à être transférés du sol vers les plantes. Plusieurs méthodes d'extraction chimiques ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ...) sont en cours de normalisation mais elles rendent souvent mal compte de la biodisponibilité des ETM qui est un processus complexe pouvant être décrite selon 3 composantes (Harmsen, 2007) :

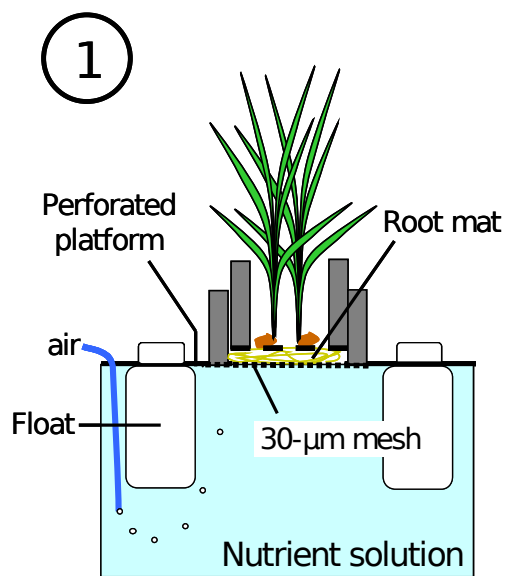
- La disponibilité environnementale qui représente la fraction des ETM du sol pouvant être potentiellement prélevée par la plante et dont le comportement est contrôlé par des phénomènes physico-chimiques ;
- La biodisponibilité environnementale qui représente le flux des ETM vers la plante déterminé par l'adsorption des ETM sur les racines et l'absorption des ETM par les racines de la plante ;
- La biodisponibilité toxicologique qui représente l'accumulation des ETM dans les différents tissus végétaux et leurs potentiels effets phytotoxiques.

La biodisponibilité est fonction non seulement du type de contaminant, du temps d'exposition à cet élément chimique mais également de la plante cible considérée. Autrement dit, la mesure de la biodisponibilité reste problématique.

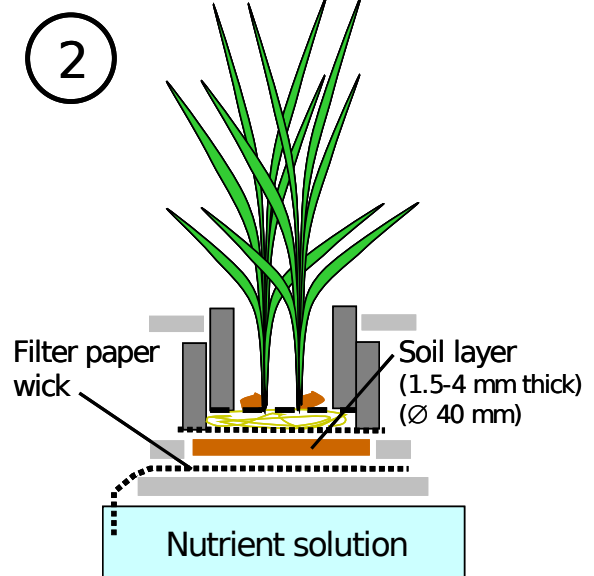
Plutôt que de sonder la pertinence d'une nouvelle méthode chimique, nous avons opté pour des expérimentations basées sur des mesures biologiques. Deux dispositifs expérimentaux sont ou seront ainsi dédiés à la quantification de la biodisponibilité des ETM en contexte de recyclage agricole des ETM.

Le premier est un **essai maraîchage de longue durée** mis en place en 2004 sur la parcelle expérimentale des Colimaçons du Cirad à La Réunion. Les objectifs de cet essai sont nombreux :

- quantifier l'absorption des ETM par des espèces maraîchères qui sont décrites comme étant fortement accumulatrices;
- comparer les concentrations en ETM des différentes espèces;
- étudier l'influence des amendements organiques sur la concentration en ETM des végétaux;
- comparer les données obtenues avec celles de la littérature scientifique et les normes en vigueur.



**Preculture period**  
in hydroponics  
2 to 3 weeks



**Test culture period**  
Soil-plant contact  
1 week

Figure 26: schéma illustrant les deux étapes du RHIZOtest.

Le dispositif expérimental (split-plot à deux facteurs : plantes et fertilisation) est constitué de 3 blocs eux-mêmes subdivisés en 3 bandes sur lesquelles sont apportées soit une fertilisation chimique (NPK) servant de témoin soit l'une des deux matières organiques retenues (compost de lisier de porc sur carton et compost de fiente de volaille sur copeaux de bois). Cette sélection permet de comparer l'impact de deux matières organiques ayant des teneurs en ETM contrastées. En effet, le compost de lisier de porc est riche en ETM (Cu et Zn) par rapport au compost de fiente de volaille qui est l'une des principales matières organiques utilisées par les maraîchers réunionnais. Enfin, cinq cultures maraîchères ont été sélectionnées (laitue, chou, carotte, tomate et haricot) car ces plantes sont représentatives des cultures maraîchères produites à La Réunion et ce sont des plantes sensibles et/ou accumulatrices d'ETM. Deux cycles culturaux sont conduits chaque année (hiver et été) et actuellement se déroule le 11<sup>ème</sup> cycle. Les résultats qui ont pu être exploités jusqu'à présent (cycles 1 à 5) n'ont pas montré d'influence de l'utilisation des deux déchets organiques sur les teneurs en ETM des cultures. C'est pourquoi, cet essai a été pérennisé au delà des deux premières années car il s'agit certainement du meilleur moyen pour obtenir des données sur l'impact à long terme de l'utilisation en milieu tropical de déchets organiques pour le maraîchage. Ceci semble d'autant plus important qu'il existe très peu de données sur ces impacts pour de tels contextes pédo-climatiques.

Le second dispositif expérimental repose sur le **RHIZOtest** initialement développé par Guivarch et al. (Guivarch et al., 1999), puis modifié par Chaignon et Hinsinger (Chaignon and Hinsinger, 2003). Ce test biologique est divisé en deux étapes (Figure 26). Tout d'abord une préculture des végétaux en hydroponie qui dure environ 3 semaines. Comme la plante est séparée physiquement du sol par une toile en polyamide (pores d'environ 30 µm), les racines se développent en formant un tapis homogène plan. La plante est ensuite transférée sur le milieu à étudier. Durant 8 jours, la plante est cultivée, toujours en présence de la toile en polyamide. Les nutriments et contaminants peuvent la traverser mais pas les racines. Le RHIZOtest est donc un dispositif expérimental capable d'intégrer a priori l'ensemble des processus impliqués dans la phytodisponibilité des ETM (réapprovisionnement par le sol du métal en solution, prélèvement par la plante au niveau racinaire, modifications chimiques induites par les racines dans la rhizosphère). Par rapport à l'essai maraîchage, le RHIZOtest présente l'avantage de faciliter la collecte des échantillons (sol rhizosphérique, racine, partie aérienne de la plante) grâce à la séparation physique des racines et du sol. Jusqu'à présent, les résultats obtenus avec ce test ont été peu comparés avec des essais au champ. C'est pourquoi nous proposons, dans un premier temps, d'utiliser ce test avec des échantillons de sols issus de l'essai maraîchage qui vient d'être présenté. Ainsi, nous pourrions comparer les concentrations en ETM des cultures à celles mesurées à l'aide du biotest. Nous utiliserons notamment des sols échantillonnés au début de la mise en place de l'essai, puis lors des cycles culturaux suivants.

Ce test biologique devrait également permettre de caractériser l'évolution de la biodisponibilité des ETM au cours de la transformation des matières organiques apportées. Nous proposons en effet de coupler des incubations de déchets organiques à des mesures de la biodisponibilité des ETM en appliquant le RHIZOtest. Les objectifs de ces expériences sont nombreux :

- évaluer la corrélation entre dynamique de la transformation de la MO et biodisponibilité des ETM;
- déterminer si l'effet « minéralisation de la MO » affecte les ETM apportés par le déchet organique et/ou ceux initialement présents dans le sol (il faudra pour cela sélectionner avec précaution les objets étudiés, par exemple : déchet organique riche en Pb et sol sans Pb);
- permettre une comparaison/classification des déchets organiques en terme d'impact sur la biodisponibilité des ETM. Ce biotest, contrairement à l'essai maraîchage, est réalisé en conditions contrôlées ce qui permet de tester un nombre important de combinaisons : sol-déchet-plante.



Afin de mener à bien ces travaux, le projet NormaRHIZO a été soumis au guichet ANR CES. Ce projet devra fournir les éléments scientifiques permettant de valider le RHIZOtest et obtenir ainsi sa normalisation au niveau national (AFNOR) et international (ISO)



## 2. Éléments majeurs et traces dans les plantes

### 2.1 Rôle du silicium sur les capacités épuratoires des bambous

Le bambou est une plante accumulatrice de silicium (Si). Cependant l'effet de cet élément sur sa physiologie n'est pas connu. Le silicium est présent dans les plantes à des teneurs équivalentes à celles des macro-nutriments comme le calcium, le magnésium, le phosphore. Le Si n'est pas considéré comme un élément essentiel pour la plante. Pourtant l'absorption de silicium entraîne de nombreux bénéfices, comme l'amélioration de la résistance aux parasites et aux pathogènes, (Ishiguro, 2001; Meyer and Keeping, 2001), de la résistance à la sécheresse, l'amélioration des rendements et de la qualité des cultures (Korndörfer and Lepsch, 2001) et une meilleure tolérance aux éléments traces métalliques (Neumann and zur Nieden, 2001).

La société Phytorem® a développé une technologie d'épuration extensive et innovante : le Bambou Assainissement®. Cette technologie correspond à un procédé de phytoremédiation sur sol en place qui est optimisé par le choix du bambou plante ligneuse, hautement colonisatrice et qui possède l'un des plus forts taux de croissance du règne végétal. Le Bambou Assainissement® est une technologie rustique et simple dans sa mise en œuvre et son exploitation. Elle s'apparente à de l'épandage agricole et permet de réduire les surfaces puisque le bambou permet d'optimiser les dégradations, les prélèvements et les capacités d'évapotranspiration.

Les études citées préalablement concernent principalement le riz, la canne à sucre, le blé mais assez peu le bambou. Les expériences faites sur des bambouseraies montrent des effets remarquables sur la croissance avec une augmentation notable de la biomasse des feuilles, du nombre de bourgeons et de la rigidité des chaumes (Ma and Takahashi, 2002). Cependant, l'application de scories riches en silice dans différentes plantations de bambous en Chine ne s'accompagne pas d'une augmentation du rendement, mais au contraire d'une baisse dans certaines conditions expérimentales (absence d'engrais N, P et K). Ces résultats en apparence contradictoires soulèvent un certains nombres de questions sur les mécanismes mis en jeu lors de l'absorption et l'accumulation du silicium par le bambou.

Le deuxième volet scientifique de ce projet consiste à déterminer si le bambou possède la capacité de traiter des effluents riches en ETM, notamment des lisiers de porc. En effet la plupart des plantes se développent difficilement si les concentrations en métaux des sols sont élevées. Quelques études (Ma and Takahashi, 2002) ont montré que la présence de silicium sous forme biodisponible permet de réduire la toxicité de certains métaux lourds, comme le fer, l'aluminium, le cadmium ou le manganèse chez diverses plantes (riz, blé, orge, conifères...). Plusieurs mécanismes sont invoqués: (i) formation de complexes silicatés dans le sol non absorbables par les racines ; (ii) co-précipitation avec les phytolithes dans les feuilles. Aucune étude n'existe dans la littérature sur l'influence des métaux sur la croissance du bambou.

Les questions que nous souhaitons donc aborder au cours de ce travail sont:

- l'apport de silicium permet-il d'améliorer le Bambou Assainissement® par un accroissement de la biomasse ?
- quel est l'impact de l'apport de quantités importantes de Cu et Zn sur le développement des bambous ?
- le bambou possède-t-il une capacité épuratoire des ETM par phytoextraction ? Le bambou est-il capable d'absorber une partie ou la totalité des ETM apportés avec les effluents (notamment le cuivre et le zinc des lisiers de porcs) ?
- si les ETM sont absorbés par le bambou où sont-ils stockés dans la plante : au niveau du système racinaire ou dans le chaume ?





Afin d'apporter des éléments de réponse à ses questions, plusieurs expérimentations sont envisagées:

- cultures de bambous en hydroponie avec des solutions nutritives plus ou moins riche en Si
- cultures de bambous en hydroponie avec des solutions nutritives contenant Si + ETM (Cu et/ou Zn)
- localisation des éléments (Si, Cu et Zn) au sein des végétaux par l'utilisation de techniques microscopiques (MEB cryogénique, NanoSIMS)
- étude de la spéciation des ETM (XAS).

Ces études sont conduites dans le cadre du projet RUN INNOVATION financé par la Direction Générale des Entreprises - Fonds interministériel d'appui aux projets de recherche et développement collaboratifs des pôles de compétitivité. L'ambition de ce projet est la l'adaptation du procédé Bambou Assainissement® au contexte pédo-climatique tropical. En association avec la société Phytorem®, la thèse de B. Collin (bourse Cifre) a démarré en 2009 afin de traiter les questions présentées précédemment.

## ***2.2 Rôle du fer et de la MO sur le cycle et spéciation de l'arsenic à l'interface eau-sol-riz***

La contamination en arsenic (As) des eaux et des sols affecte de très nombreux pays asiatiques (Cambodge, Vietnam, Bangladesh, etc.). Les populations de ces pays sont particulièrement exposées à cet élément chimique toxique à travers l'utilisation des eaux des aquifères naturellement riches en As ou par la consommation de végétaux. La physicochimie du transfert de l'As vers la chaîne alimentaire est cependant mal connue en particulier dans le système naturel complexe eau/sol/plante. Le comportement des éléments toxiques dans ce système est dépendant de la dynamique des phases porteuses de ces éléments. La solubilité de As est ainsi liée au cycle de dissolution/précipitation des oxyhydroxydes de Fe auxquels il est lié lors des alternances d'oxydation-réduction. La matière organique (MO) soluble ou colloïdale est également suspectée de contrôler en partie la spéciation et la mobilité de l'As, mais son rôle est moins documenté que celui des oxyhydroxydes Fe. Le principal objectif de ce travail consiste à améliorer notre connaissance sur la spéciation et le cycle de As dans le système eau/sol/riz en particulier au niveau de la rhizosphère qui est la zone de sol directement influencé par les racines. Nous nous focaliserons en particulier sur le rôle de la MO et du Fe dans ce système. Si l'adsorption de l'As sur les oxyhydroxydes de fer est décrite depuis longtemps, ce n'est que récemment qu'a pu être souligné le rôle clé des conditions d'oxydo-réduction, sur le cycle de l'As (Ona-Nguema et al. 2009). Dans le milieu naturel, non seulement les conditions d'oxydo-réductions peuvent varier dans le temps, mais la composition de la solution de sol, en particulier vis-à-vis de la MO, est amenée à évoluer en fonction des saisons et des pratiques culturales. Etant donné la forte affinité de la MO pour les oxyhydroxydes de fer, la compréhension des mécanismes de transfert de l'As passe par la caractérisation des interactions entre ces trois composantes clés de la solution du sol : oxyhydroxydes de Fe/ MO/ As. Ce travail sera conduit à la fois sur des d'échantillons synthétisés en laboratoire en conditions contrôlées et sur des échantillons naturels prélevés sur 2 sites expérimentaux contrastés.

Les synthèses permettront d'étudier la nucléation et les mécanismes de croissance des:

- polymères Fe(II) formés en conditions anoxiques et en présences de As et MO;
- polymères Fe(III) formés en conditions oxydantes et en présence de As et MO;
- polymères Fe(II) formés au cours de la réoxydation du milieu et en présence de As et MO.
- Evolution des polymères Fe durant des cycles redox : effet de la maturation.



Afin de mieux comprendre les mécanismes de nucléation et de croissance de ces polymères, nous étudierons la structure de ces objets formés pour des rapports As/Fe, As/OM, Eh et pH différents. Il est en effet important d'étudier la polymérisation du Fe avec des conditions oxydantes et réductrices, puisque nous avons démontré que la polymérisation de Fe(II) était plus fortement affectée par la présence d'anions dans la solution ( $\text{SiO}_4$ ) que Fe(III). Ces expériences seront conduites avec plusieurs fonctions standard de MO (groupements thiols, carboxylates, etc.) afin de tenir compte de la diversité des fonctions décrites pour la MO naturelle.

Les deux sites expérimentaux retenus sont :

- des rizières localisés au Bangladesh qui permettront d'étudier la spéciation et le comportement de l'As en conductions réductrices;
- des sols de tourbières en Suisse pour lesquelles il a été montré une étroite corrélation entre les teneurs en As (qui atteignent 700 mg/kg) et la teneur en MO. Pour ce site, il a également été montré que l'évolution des conditions d'oxydo-réductions modifiaient la spéciation de l'As.

Afin de déterminer la spéciation de As/Fe/MO dans les différents échantillons synthétiques ou naturels, plusieurs méthodes analytiques sont envisagées :

- des méthodes spectroscopiques (EXAFS-XANES) qui permettront de sonder l'environnement local de As (ou Fe);
- des techniques microscopiques (MEB, MET, EELS) qui permettront de co-localiser les éléments chimiques et d'indiquer par exemple le degré d'oxydation du Fe;
- les techniques de diffraction ( $\mu$ -XRD) et de spectroscopie ( $\mu$ -XRF,  $\mu$ -XAS) utilisant des micro-faisceaux afin d'obtenir des informations structurales et chimiques à l'échelle du micron;
- enfin, un effort particulier sera conduit afin de développer une approche basée sur l'utilisation de la spectrométrie de masse (nanoSIMS). Cette technique permet de réaliser des microanalyses chimiques de la surface d'un échantillon à l'aide d'une sonde dont la taille varie entre 50 et 150 nm. Cette résolution spatiale latérale associée à un système de détection performant permet de comparer dans une même nanoparticule la distribution de plusieurs éléments chimiques comme C, N, Fe, As, S, ... Cet outil analytique est donc particulièrement bien adaptée à l'étude de la localisation de As, Fe et Mo dans les particules de sols notamment au sein de la rhizosphère.

Le projet ROMARIN (soumis au guichet ANR CES) propose de s'intéresser au rôle de la matière organique que le transfert sol-plante de l'arsenic et permettra, s'il est retenu, de développer les aspects que je viens d'exposer.



En guise de conclusion, je voudrais souligner que les différents projets évoqués précédemment ne reposent pas tous sur le même pas de temps. Ainsi, certains projets sont d'ores et déjà financés et ont démarré en 2009 (ISARD, RUNINNOVATION) alors que les autres sont à l'état de soumission (ROMARIN ou NormaRHIZO). Il s'agit donc de projets à court et moyen termes.

A plus long terme, il s'agira de poursuivre le développement des connaissances sur les mécanismes mis en jeu en contexte de recyclage agricole de déchets puis d'intégrer l'ensemble de ces connaissances pour aboutir à l'établissement d'un modèle. Il devra permettre de simuler le comportement des ETM et des autres éléments chimiques (C, N, etc.) suite à l'apport d'un déchet organique sur un sol cultivé.

Dans cette optique, un modélisateur (Matthieu Bravin) vient d'être recruté dans notre UPR et m'a rejoint au CEREGE. Nous conduisons actuellement une réflexion sur la place et la forme que pourra prendre cet outil de modélisation dans le cadre de nos problématiques.

Nous souhaitons développer (ou adapter) un outil permettant de déterminer la biodisponibilité des ETM et des éléments fertilisants dans le système eau-sol-déchet organique-plante et son évolution temporelle.

Ce modèle pourrait également prendre en compte d'autres fonctionnalités. En effet, jusqu'à présent j'ai insisté sur l'impact environnemental du recyclage agricole en terme de risques de contamination des milieux ou des cultures par les ETM, mais, un autre enjeu de cette pratique consiste à fournir des éléments fertilisants en quantité suffisante pour les cultures tout en évitant la dissémination de ces composés (par exemple les nitrates). Cette approche peut être basée sur des indicateurs de la qualité biochimique des déchets organiques et de leur cinétique de transformation une fois apportées au sol. On perçoit l'intérêt de cette approche en termes de recommandations d'usage (minéralisation à court terme pour la production végétale vs stockage de matière organique à plus long terme) et de diagnostic de la dynamique d'un agro-écosystème.

Mais avant de disposer d'un outil performant, plusieurs verrous sont à lever car ces systèmes dynamiques sont complexes. En effet, le forçage induit par l'apport d'un déchet organique entraîne un impact significatif sur l'état du sol et de ses propriétés. De plus, la plante participe également à la modification des propriétés physico-chimiques (pH, Eh, réactivité des surfaces) et biologiques (stimulation de l'activité de la microflore) du sol.

A terme, cet outil de modélisation pourrait intégrer :

- la dynamique de minéralisation des déchets organiques ;
- les flux d'eau et de solutés ;
- l'évolution de la spéciation des ETM ;
- le cycle des cultures (prélèvements et restitutions d'éléments).

Pour mener à bien ce projet, nous nous restructurons actuellement au sein de notre UPR pour faire émerger une jeune équipe intitulée « Interactions produits résiduels organiques-sols-cultures » dont j'aurai la responsabilité scientifique.

L'objectif de cette équipe sera de développer une double approche fondamentale et appliquée afin de disposer :

- (i) d'un outil de compréhension des mécanismes participant à l'avancée des connaissances scientifiques;
- (ii) d'un outil de simulation et de pronostic participant à l'élaboration de réponses appliquées répondant à des questions comme la protection des sols ou des consommateurs.



## **BIBLIOGRAPHIE**





- Albarède, F., Luais, B., Fitton, G., Semet, M., Kaminski, E., Upton, B. G. J., Bachèlery, P., Cheminée, J., 1997. The geochemical regimes of Piton de la Fournaise volcano (Réunion) during the last 530 000 years. *Journal of Petrology*, 38 (2): 171-201.
- Albiach, R., Canet, R., Pomares, F., Ingelmo, F., 2001. Organic matter components, aggregate stability and biological activity in a horticultural soil fertilized with different rates of two sewage sludges during ten years. *Bioresource Technology*, 77 (2): 109-114.
- Anderson, P. R., Benjamin, M. M., 1990. Surface and bulk characteristics of binary oxide suspensions. *Environmental Science & Technology*, 24: 692-698.
- Basile-Doelsch, I., Amundson, R., Stone, W. E. E., Borschneck, D., Bottero, J. Y., Moustier, S., Masin, F., Colin, F., 2007. Mineral control of carbon pools in a volcanic soil horizon. *Geoderma*, 137 (3-4): 477-489.
- Basile-Doelsch, I., Meunier, J. D., Parron, C., 2005. Another continental pool in the terrestrial silicon cycle. *Nature*, 433 (7024): 399-402.
- Bertsch, P. M., Hunter, D. B., 2001. Applications of synchrotron-based X-ray microprobes. *Chemicals Reviews*, 101 (6): 1809-1842.
- Blesa, M. A., Matijevic, E., 1989. Phase transformations of iron oxides, oxyhydroxides, and hydrous oxides in aqueous media. *Advances in Colloid and Interface Science*, 29: 173-221.
- Bochu, V., 2006. Impacts de l'épandage d'un lisier de porc sur un Nitisol de l'île de la Réunion. Cirad, 128-XVI p.
- Bottero, J. Y., Bersillon, J. L. Aluminium and iron (III) chemistry. In *Aquatic humic substances*. Society, A. C. 1989. 424-442.
- Bottero, J. Y., Manceau, A., Villieras, F., Tchoubar, D., 1994. Structure and mechanisms of formation of FeOOH(Cl) polymers. *Langmuir*, 10: 316-319.
- Chaignon, V., Hinsinger, P., 2003. A Biotest for Evaluating Copper Bioavailability to Plants in a Contaminated Soil. *Journal of Environmental Quality*, 32 (3): 824-833.
- Clapp, C. E., Hayes, M. H. B., Ciavatta, C., 2007. Organic wastes in soils: Biogeochemical and environmental aspects. *Soil Biology and Biochemistry*, 39 (6): 1239-1243.
- Collin, B., Doelsch, E., 2008. Evaluation de la mobilité et de la phytodisponibilité des éléments traces métalliques des sols. Cirad, 68 p.
- Combes, J. , 1988. Evolution de la structure locale des polymères et gels ferriques lors de la cristallisation des oxydes de fer. Application au piégeage de l'uranium. 114p.
- Combes, J. M., Manceau, A., Calas, G., 1990. Formation of ferric oxides from aqueous solutions: A polyhedral approach by X-ray absorption spectroscopy: II. Hematite formation from ferric gels. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 1083-1091.
- Combes, J. M., Manceau, A., Calas, G., Bottero, J. Y., 1988. Formation of ferric oxides from aqueous solutions: A polyhedral approach by X-ray absorption spectroscopy: I. Hydrolysis and formation of ferric gels. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 583-594.
- Coppenet, M., Golven, J., Simon, J. C., Le Corre, L., Le Roy, M., 1993. Evolution chimique des sols en exploitations d'élevage intensif : exemple du Finistère. *Agronomie*, 13: 77-83.
- Cornell, R. M., Giovanoli, R., 1987. The influence of silicate species on the morphology of goethite (α-FeOOH) grown from ferrihydrite (5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O). *Journal of Chemical Society*: 413-414.
- Cornu, S., Clozel, B., 2000. Extractions séquentielles et spéciation des éléments trace métalliques dans les sols naturels. *Analyse critique. Etude et Gestion des Sols*, 7 (3): 179-189.
- D'Amore, J. J., Al-Abed, S. R., Scheckel, K. G., Ryan, J. A., 2005. Methods for Speciation of Metals in Soils: A Review. *Journal of Environmental Quality*, 34 (5): 1707-1745.
- de Cockborne, A. M., Bruckler, L., Sevenier, G., Gasc, M., 2001. Nutrient leaching from soil amended with apple waste. *Agronomie*, 21 (3): 215-226.
- de Cockborne, A. M., Valles, V., Bruckler, L., Sevenier, G., Cabibel, B., Bertuzzi, P., Bouisson, V., 1999. Environmental consequences of apple waste deposition on soil. *Journal of Environmental Quality*, 28 (3): 1031-1037.

- Delstanche, S., Opfergelt, S., Cardinal, D., Elsass, F., André, L., Delvaux, B., 2009. Silicon isotopic fractionation during adsorption of aqueous monosilicic acid onto iron oxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73 (4): 923-934.
- Doelsch, E., 2000. Le système Fe(II)-Fe(III)/si en milieu aqueux, caractérisation multi-échelle. 440p, Université d'Aix-Marseille III.
- Doelsch, E., 2008. Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de la Réunion) : Quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?. Cirad, 90 p.
- Doelsch, E., Basile-Doelsch, I., Rose, J., Masion, A., Borschneck, D., Hazemann, J. L., SaintMacary, H., Bottero, J. Y., 2006a. New Combination of EXAFS Spectroscopy and Density Fractionation for the Speciation of Chromium within an Andosol. *Environmental Science & Technology*, 40 (24): 7602-7608.
- Doelsch, E., Deroche, B., Van de Kerchove, V., 2006b. Impact of sewage sludge spreading on heavy metal speciation in tropical soils (Réunion, Indian Ocean). *Chemosphere*, 65 (2): 286-293.
- Doelsch, E., Masion, A., Cazevieuille, P., Condom, N., 2009. Spectroscopic characterization of organic matter of a soil and vinasse mixture during aerobic or anaerobic incubation. *Waste Management*, 29 (6): 1929-1935.
- Doelsch, E., Masion, A., Rose, J., Stone, W. E. E., Bottero, J. Y., Bertsch, P. M., 2003. Chemistry and structure of colloids obtained by hydrolysis of Fe(III) in the presence of SiO<sub>4</sub> ligands. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 217: 121-128.
- Doelsch, E., Moussard, G., Saint Macary, H., 2008. Fractionation of tropical soilborne heavy metals-Comparison of two sequential extraction procedures. *Geoderma*, 143 (1-2): 168-179.
- Doelsch, E., Rose, J., Masion, A., Bottero, J. Y., Nahon, D., Bertsch, P. M., 2002. Hydrolysis of Iron(II) Chloride under Anoxic Conditions and Influence of SiO<sub>4</sub> Ligands. *Langmuir*, 18 (11): 4292-4299.
- Doelsch, E., Rose, J., Masion, A., Bottero, J., Nahon, D., Bertsch, P. M., 2000. Speciation and crystal chemistry of iron (III) chloride hydrolyzed in the presence of SiO<sub>4</sub> ligands. 1. An Fe K-edge EXAFS study. *Langmuir*, 16 (10): 4726-4731.
- Doelsch, E., Saint Macary, H., Van de Kerchove, V., 2006c. Sources of very high heavy metal content in soils of volcanic island (La Reunion). *Journal of Geochemical Exploration*, 88 (1-3): 194-197.
- Doelsch, E., Stone, W. E. E., Petit, S., Masion, A., Rose, J., Bottero, J., Nahon, D., 2001. Speciation and crystal chemistry of Fe(III) chloride hydrolyzed in the presence of SiO<sub>4</sub> ligands. 2. Characterization of Si-Fe aggregates by FTIR and <sup>29</sup>Si solid-state NMR. *Langmuir*, 17 (5): 1399-1405.
- Doelsch, E., Van de Kerchove, V., Saint Macary, H., 2006d. Heavy metal content in soils of Reunion (Indian Ocean). *Geoderma*, 134 (1-2): 119-134.
- Emmerling, C., Liebner, C., Haubold-Rosar, M., Katur, J., Schroder, D., 2000. Impact of application of organic waste materials on microbial and enzyme activities of mine soils in the Lusatian coal mining region. *Plant and Soil*, 220 (1-2): 129-138.
- Feder, F., Findeling, A., 2007. Retention and leaching of nitrate and chloride in an andic soil after pig manure amendment. *European Journal of Soil Science*, 58 (2): 393-404.
- Genevini, P., Adani, F., 1997. Heavy metal content in selected European commercial composts. *Compost Science & Utilization*, 5 (4): 31.
- Glasauer, S., Friedl, J., Schwertmann, U., 1999. Properties of goethites prepared under acidic and basic conditions in the presence of silicate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 216: 106-115.
- Guivarch, A., Hinsinger, P., Staunton, S., 1999. Root uptake and distribution of radiocaesium from contaminated soils and the enhancement of Cs adsorption in the rhizosphere. *Plant and Soil*, 211: 131-138.

- Hansen, H. C. B., Raben-Lange, B., Raulund-Rasmussen, K., Borggaard, O. K., 1994a. Monosilicate adsorption by ferrihydrite and goethite at pH 3-6. *Soil Science*, 158 ( ): 40-46.
- Hansen, H. C. B., Wetcher, T. P., Raulund-Rasmussen, K., Borggaard, O. K., 1994b. Stability constants for silicate adsorbed to ferrihydrite. *Clay Minerals*, 29: 341-350.
- Hargreaves, J. C., Adl, M. S., Warman, P. R., 2008. A review of the use of composted municipal solid waste in agriculture. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 123 (1-3): 1-14.
- Harmsen, J., 2007. Measuring Bioavailability: From a Scientific Approach to Standard Methods. *Journal of Environmental Quality*, 36 (5): 1420-1428.
- Henry, M., Jolivet, J. P., Livage, J. Aqueous chemistry of metal cations : hydrolysis, condensation and complexation. In *Structure and bonding*. . 1992. 153-206.
- Ishiguro, K. Chapter 17 Review of research in Japan on the roles of silicon in conferring resistance against rice blast. In *Studies in plant science*. . 2001. 277-291.
- Jolivet, J. De la solution à l'oxyde. . Interéditions/CNRS éditions, Paris, 1994.
- Jolivet, J., Tronc, E., Chanéac, C., 2006. Iron oxides: From molecular clusters to solid. A nice example of chemical versatility. *Comptes Rendus Geosciences*, 338 (6-7): 488-497.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H. Trace elements in soils and plants. . CRC Press, Boca Raton, Fla, 2001.
- Kandori, K., Uchida, S., Kataoka, S., Ishikawa, T., 1992. Effects of silicate and phosphate ions on the formation of ferric oxide hydroxide particles. *Journal of Materials Science*, 27: 719-728.
- Korndörfer, G., Lepsch, I. Chapter 7 Effect of silicon on plant growth and crop yield. In *Studies in plant science*. . 2001. 133-147.
- Legros, S., 2008. Evaluation multi-échelle de l'impact environnemental de l'épandage de lisier de porc sur un sol tropical (Ile de La Réunion). Spéciation et modélisation du comportement du cuivre et du zinc. École Doctorale Interdisciplinaire de La Réunion, 286 p.
- Levard, C., Doelsch, E., Rose, J., Masion, A., Basile-Doelsch, I., Proux, O., Hazemann, J., Borschneck, D., Bottero, J., . Role of natural nanoparticles on the speciation of Ni in andosols of la Reunion. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, In Press, Corrected Proof.
- Ma, J. F., Takahashi, E. Soil, Fertilizer, and Plant Silicon Research in Japan. Elsevier, 2002.
- Madejon, E., Lopez, R., Murillo, J. M., Cabrera, F., 2001. Agricultural use of three (sugar-beet) vinasse composts: effect on crops and chemical properties of a cambisol soil in the Gualquivir river valley (SW Spain). *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 84: 55-65.
- Masion, A., Doelsch, E., Rose, J., Moustier, S., Bottero, J. Y., Bertsch, P. M., 2001. Speciation and Crystal Chemistry of Iron(III) Chloride Hydrolyzed in the Presence of SiO<sub>4</sub> Ligands. 3. Semi-local Scale Structure of the Aggregates. *Langmuir*, 17 (16): 4753-4757.
- Masion, A., Rose, J., Bottero, J. Y., Tchoubar, D., Elmerich, P., 1997a. Nucleation and growth mechanisms of Fe oxyhydroxide in the presence of PO<sub>4</sub> ions. 3. Speciation of Fe by small angle X-ray scattering. *Langmuir*, 13 (14): 3882-3885.
- Masion, A., Rose, J., Bottero, J. Y., Tchoubar, D., Garcia, F., 1997b. Nucleation and growth mechanisms of Fe oxyhydroxide in the presence of PO<sub>4</sub> ions. 4. Structure of the aggregates. *Langmuir*, 13 (14): 3886-3889.
- McBride, M. B., 1999. Long-term leaching of trace elements in a heavily sludge-amended silty clay loam soil. *Soil Science*, 164 (9): 613-623.
- McBride, M. B., 2003. Toxic metals in sewage sludge-amended soils: has promotion of beneficial use discounted the risks?. *Advances in Environmental Research*, 8 (1): 5-19.
- Meyer, J., Keeping, M. Chapter 16 Past, present and future research of the role of silicon for sugarcane in southern Africa. In *Studies in plant science*. . 2001. 257-275.
- Moreno-Caselles, J., Moral, R., Perez-Murcia, M., Perez-Espinosa, A., Rufete, B., 2002. Nutrient value of animal manures in front of environmental hazards. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 33 (15): 3023-3032.
- Nativel, P., Joron, J., Treuil, M., 1979. Etude pétrographique et géochimique des volcans de la

- Réunion. Bulletin de la Société Géologique de France, 21 (4): 427-440.
- Neumann, D., zur Nieden, U., 2001. Silicon and heavy metal tolerance of higher plants. *Phytochemistry*, 56 (7): 685-692.
- Nicholson, F. A., Smith, S. R., Alloway, B. J., Carlton-Smith, C., Chambers, B. J., 2003. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *Science of The Total Environment*, 311 (1-3): 205-219.
- Novak, J., Watts, D., KC, S., 2004. Copper and zinc accumulation, profile distribution, and crop removal in coastal plain soils receiving long-term, intensive applications of swine manure. *Transaction of the ASAE*, 47 (5): 1513-1522.
- Parfitt, R. L., Gaast, S. J. V. D., Childs, C. W., 1992. A structural model for natural siliceous ferrihydrite. *Clays and clay minerals*, 40 (6): 675-684.
- Pascual, J. A., Garcia, C., Hernandez, T., 1999. Comparison of fresh and composted organic waste in their efficacy for the improvement of arid soil quality. *Bioresource Technology*, 68 (3): 255-264.
- Payet, N., Moussard, G., Van de Kerchove, V., Doelsch, E., 2008. Composts de déchets verts urbains réunionnais : origine des concentrations élevées en Eléments Traces Métalliques (ETM). *MVAD*, 25 p.
- Pinamonti, F., Stringari, G., Gasperi, F., Zorzi, G., 1997. The use of compost: its effects on heavy metal levels in soil and plants. *Resources, Conservation and Recycling*, 21 (2): 129-143.
- Pokrovski, G. S., Schott, J., Farges, F., Hazemann, J., 2003. Iron (III)-silica interactions in aqueous solution: insights from X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67 (19): 3559.
- Quantin, C., Becquer, T., Rouiller, J. H., Berthelin, J., 2002. Redistribution of metals in a New Caledonia Ferralsol after microbial weathering. *Soil Science Society of America Journal*, 66: 1797-1804.
- Ramos, M. C., 2006. Metals in vineyard soils of the Penedes area (NE Spain) after compost application. *Journal of Environmental Management*, 78 (3): 209-215.
- Rivero, C., Chirenje, T., Ma, L. Q., Martinez, G., 2004. Influence of compost on soil organic matter quality under tropical conditions. *Geoderma*, 123 (3-4): 355-361.
- Rose, J., Flank, A. M., Masion, A., Bottero, J. Y., Elmerich, P., 1997. Nucleation and growth mechanisms of Fe oxyhydroxyde in the presence of PO<sub>4</sub> ions. 2. P K-edge EXAFS study. *Langmuir*, 13 (6): 1827-1834.
- Rose, J., Manceau, A., Masion, A., Bottero, J. Y., Garcia, F., 1996. Nucleation and growth mechanisms of Fe oxyhydroxyde in the presence of PO<sub>4</sub> ions. 1. Fe K-edge EXAFS study. *Langmuir*, 12 (26): 6701-6707.
- Saison, C., Degrange, V., Oliver, R., Millard, P., Commeaux, C., Montange, D., Le Roux, X., 2006. Alteration and resilience of the soil microbial community following compost amendment: effects of compost level and compost-borne microbial community. *Environmental Microbiology*, 8 (2): 247-257.
- Sanchez-Martin, M. J., Garcia-Delgado, M., Lorenzo, L. F., Rodriguez-Cruz, M. S., Arienzo, M., 2007. Heavy metals in sewage sludge amended soils determined by sequential extractions as a function of incubation time of soils. *Geoderma*, 142 (3-4): 262-273.
- Schwertmann, U., Cornell, R. M. Iron oxides in the laboratory. Preparation and Characterization. . VCH, New-York, 1991.
- Schwertmann, U., Thalmann, H., 1976. The influence of Fe(II), Si and pH on the formation of lepidocrocite and ferrihydrite during oxydation of aqueous FeCl<sub>2</sub> solutions. *Clay Minerals*, 11: 189-199.
- Stevenson, F. J. Humus chemistry : genesis, composition, reactions. Wiley. New York, 1994.
- Swelund, P. J., Webster, J. G., 1999. Adsorption and polymerisation of silicic acid on ferrihydrite, and its effect on arsenic adsorption. *Water Research*, 33 (16): 3413-3422.

- Tchoubar, D., Bottero, J. Y., 1996. Nucleation-growth in non-equilibrium conditions of Al and Fe (III) oxide-hydroxide nanophases. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences Paris, serie II a*, 322: 523-534.
- Tchoubar, D., Bottero, J. Y., Quienne, P., Arnaud, M., 1991. Partial hydrolysis of ferric chloride salt. Structural investigation by photon-correlation spectroscopy and small-angle X-ray scattering. *Langmuir*, 7 (2): 398-402.
- Tejada, M., Gonzalez, J., 2005. Beet vinasse applied to wheat under dryland conditions affects soil properties and yield. *European Journal of Agronomy*, 23 (4): 336-347.
- Thuries, L., Pansu, M., Feller, C., Herrmann, P., Remy, J. C., 2001. Kinetics of added organic matter decomposition in a Mediterranean sandy soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 33 (7-8): 997-1010.
- Ure, A. M., Davidson, C. M. Chemical speciation in the environment. . Blackwell Science, Oxford ; Malden, MA, 2001.
- Ure, A. M., Quevauviller, P., Muntau, H., Griepink, B., 1993. Speciation of heavy metal in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51: 135-151.
- Van Soest, P. J., Robertson, J. B., Lewis, B. A., 1991. Methods for Dietary Fiber, Neutral Detergent Fiber, and Nonstarch Polysaccharides in Relation to Animal Nutrition. *Journal of Dairy Science*, 74 (10): 3583-3597.
- Vempati, R. K., Loeppert, R. H., 1989. Influence of structural and adsorbed Si on the transformation of synthetic ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals*, 37 (3): 273-279.
- Wada, K., Kubo, H., 1975. . *Journal of Soil Science*, 26: 100.
- Westerman, P. W., Bicudo, J. R., 2005. Management considerations for organic waste use in agriculture. *Bioresource Technology*, 96 (2): 215-221.
- Xue, H., Nhat, P. H., Gachter, R., Hooda, P. S., 2003. The transport of Cu and Zn from agricultural soils to surface water in a small catchment. *Advances in Environmental Research*, 8 (1): 69-76.
- Xue, H., Nhat, P., Sigg, L., 2005. Effects of Soil Composition on Zn Speciation in Drainage Waters from Agricultural Soils. *Aquatic Geochemistry*, 11 (3): 303-318.
- Zahurul, K., 1984. Characteristics of ferrihydrites formed by oxidation of FeCl<sub>2</sub> solutions containing different amounts of silica. *Clays and Clay Minerals*, 32 (3): 181-184.
- Zebarth, B. J., Neilsen, G. H., Hogue, E., Neilsen, D., 1999. Influence of organic waste amendments on selected soil physical and chemical properties. *Canadian Journal of Soil Science*, 79 (3): 501-504.



## **CURRICULUM VITAE**





Emmanuel DOELSCH  
Né le 2/07/1971  
Marié, 2 enfants

## FORMATION

1989 : Baccalauréat D. Mention : Bien.

1991-1993 : **DEUG de Géographie-physique** - Université Louis Pasteur, Strasbourg. Mention : Bien.

1993-1995 : **Magistère des Sciences de la Terre** - Ecole Normale Supérieure, Paris  
Maîtrise Sciences de la Terre mention Géophysique - Géochimie Fondamentales et Appliquées. Mention AB.  
Maîtrise Sciences de la Terre mention Géologie Fondamentale et Appliquée. Mention AB.  
Licence des Sciences de la Terre mention Géologie Fondamentale et Appliquée. Mention AB.

1996-1997 : **DEA Géosciences de l'Environnement**. Mention B, Rang 1.  
CEREGE - Université Aix-Marseille III - Aix-en Provence - France (1997)

1997-2000 : **Doctorat en Géosciences de l'Environnement**. Mention Très Honorable.  
« Le système Fe(II)-Fe(III)/Si en milieu aqueux, caractérisation multi-échelle. » 440 p.  
CEREGE - Université Aix-Marseille III - Aix-en-Provence - France (13 décembre 2000).  
Jury : Jean-Pierre Jolivet (rapporteur), Anne-Marie Flank (rapporteur), Alain Capillon (examineur), Jérôme Rose (examineur), William Stone (examineur), Jean-Yves Bottero (directeur de thèse)

## ACTIVITE PROFESSIONNELLE

2001 : **Post-doctorat** (8 mois) LAFARGE Aluminates - L'Isle d'Abeau – France.  
« Réactivité de surface des aluminates de calcium. Etude du vieillissement de ciments riches en aluminat de calcium. »

Actuellement : **Chercheur** dans l'unité propre de recherche « Risque environnemental lié au recyclage » du CIRAD  
Septembre 2001 – mai 2002 : CIRAD Montpellier  
Mai 2002 – septembre 2007 : expatriation à La Réunion, CIRAD Saint Denis.  
depuis Septembre 2007 : mise à disposition au CEREGE, Aix-en-Provence.

## ANIMATION DE LA RECHERCHE

2008- : **Membre du Comité de Programme des lignes CRG** (ESRF, Grenoble) pour l'attribution des expériences devant être conduites sur les lignes CRG.  
2008-2011 : **Représentant élu au Comité des utilisateurs de SOLEIL** pour la communauté Patrimoine, archéologie, environnement et géosciences.

**Reviewer** pour Geoderma, Journal of Hazardous Materials, Soil and Sediment Contamination, Environmental Science and Technology, Journal of Environmental Management, Soil Science Society of America Journal, Clays and Clay Minerals.

MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE,  
DE LA JEUNESSE ET DES SPORTS

R ACADÉMIE DE STRASBOURG Q U E

DIPLOME DU BACCALAURÉAT  
DE L'ENSEIGNEMENT DU SECOND DEGRÉ

Vu le procès-verbal de l'examen du Baccalauréat de l'Enseignement du Second Degré établi le 03 JUILLET 1989  
par le Président du Jury, enseignant à l'Université,

Le Diplôme du Baccalauréat de l'Enseignement du Second Degré

en D - SERIE : MATHÉMATIQUES ET SCIENCES DE LA NATURE AVEC LA MENTION BIEN

est conféré à MR DOELSCH EMMANUEL U B L I U E

née le 02 JUILLET 1971 à VIENNE (6338) S E

R pour en jouir avec les droits et prérogatives qui y sont attachés. E

F R A N Ç A I S E

En à STRASBOURG le 24 JUILLET 1989

Pour le Ministre de l'Éducation Nationale et par délégation :  
Le Recteur de l'Académie DE STRASBOURG  
Signé : P. DEYON



Pour expédition conforme :  
Le Secrétaire général de l'Académie

Signé : P. LHERMET

Signature du titulaire :

Signature

N° 670513389

REPUBLICQUE FRANCAISE

IMPRIMERIE NATIONALE - C 3401 EN



## ATTESTATION

Le Responsable Administratif du DEUG SCIENCES de l'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR de Strasbourg I, soussignée, certifie que

**Monsieur DOELSCH Emmanuel**

né(e) le 02/07/71 à VIENNE

département ou pays: ISERE

a obtenu à la session de JUIN 1993

### le DIPLOME D'ETUDES UNIVERSITAIRES GENERALES

Mention SCIENCES

Section SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE  
GEOGRAPHIE - PHYSIQUE

En foi de quoi le présent certificat lui est délivré.

Strasbourg, le 08/07/93

Le Responsable Administratif du DEUG SCIENCES,



Simone BRUDER

**NOTA.** - Il n'est pas délivré de duplicata de ce certificat.  
Il appartient au titulaire d'établir lui-même et de faire certifier conformes par la Mairie de son domicile les copies qui peuvent lui être nécessaires.

UNIVERSITÉ PARIS-SUD  
91405 ORSAY

N° 06614

## ATTESTATION DE LICENCE

Vu les titres initiaux produits,

~~Monsieur DOELSCH Emmanuel, né le 21 juillet 1971, a satisfait aux épreuves de contrôle des connaissances.~~

Vu les procès verbaux attestant que l'intéressé (M) a satisfait aux épreuves de contrôle des connaissances.

Le Secrétaire Général de l'Université PARIS-SUD soussigné, certifie que :

Monsieur DOELSCH Emmanuel

Né (M) le 21 juillet 1971 à Leuvenne (38)

a été admis (M) à la LICENCE des Sciences de la Terre  
Mention : Géologie Fondamentale et Appliquée.  
(Mention : Géologie Fondamentale et Appliquée)

Session Juin 1994

Mention Assez Bien

Orsay, le 15 février 1995

Le Secrétaire Général de l'Université de PARIS-SUD.



Mme M. PERRIN  
Attachée d'Administration  
Responsable Administratif et Financier  
de la Division des Formations

NB : Il ne sera délivré qu'une seule attestation \*



UNIVERSITÉ PARIS - SUD  
91405 ORSAY

N° M9305437



## ATTESTATION DE MAITRISE

Vu les titres initiaux produits.

~~Vu le décret du 23 Août 1985 relatif à la validation d'acquis.~~

Vu les procès verbaux attestant que l'intéressé(e) a satisfait aux épreuves de contrôle des connaissances.

Le Secrétaire Général de l'Université PARIS-SUD soussigné, certifie que :

Mr DOELSCH EMMANUEL

Né(e) le 02/07/1971 à VIENNE (038.)

a été admis(e) à la MAITRISE SCIENCES DE LA TERRE MENTION GEOPHYSIQUE-GEOCHIMIE  
FONDAMENTALES ET APPLIQUEES  
(MAGISTERE 2ème ANNEE)

Session Juin 1995

Mention Assez Bien



Orsay, le 19 Janvier 1996

Le Secrétaire Général de l'Université PARIS-SUD

91  
Mme M. PERRIN  
Atteinte l'administration  
des études, des affaires et finances de l'Université de Paris-Sud

NB : Il ne sera délivré qu'une seule attestation

UNIVERSITÉ PARIS - SUD  
91405 ORSAY

N° M9305437



## ATTESTATION DE MAITRISE

Vu les titres initiaux produits.

~~Vu le décret du 23 Août 1985 relatif à la validation d'acquis~~

Vu les procès verbaux attestant que l'intéressé(e) a satisfait aux épreuves de contrôle des connaissances.

Le Secrétaire Général de l'Université PARIS-SUD soussigné, certifie que :

Mr DOELSCH EMMANUEL

Né(e) le 02/07/1971 à VIENNE (038)

a été admis(e) à la MAITRISE SCIENCES DE LA TERRE MENTION GEOLOGIE FONDAMENTALE ET  
APPLIQUEE

(MAGISTERE 2ème ANNEE)

Session Juin 1995

Mention Assez Bien



Orsay, le 19 Janvier 1996

Le Secrétaire Général de l'Université PARIS-SUD.

Mme M. PERRIN

Responsable de la section des Finances de l'Université

NB : Il ne sera délivré qu'une seule attestation





UNIVERSITÉ PARIS XI  
CENTRE D'ORSAY

**DIPLÔME DE MAGISTÈRE  
INTERUNIVERSITAIRE**

Vu la décision de création du diplôme de magistère interuniversitaire en date du 13/06/85

Vu les titres initiaux produits par M. Emmanuel DOELSCH

Vu les procès-verbaux attestant que l'intéressé(e) a satisfait dans les formes réglementaires aux épreuves du contrôle des connaissances et des aptitudes,

Le Président de l'Université Paris XI et le Secrétaire Général certifient que

LE DIPLOME DE MAGISTÈRE INTERUNIVERSITAIRE dans la spécialité SCIENCES DE LA TERRE mention BIEN

est conféré à M. Emmanuel DOELSCH

né(e) le : 02/07/71 à : VIENNE (38)

au titre de l'année universitaire 1996 - 1997

Fait à Orsay, le 13 Mars 1998

Le Président de l'Université

Le Titulaire

Le Secrétaire Général

Daniel PÉRAULT

N° DU 97 DF 98



R É P U B L I Q U E F R A N Ç A I S E

MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE, DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE

UNIVERSITÉ AIX-MARSEILLE III

## DIPLOME D'ÉTUDES APPROFONDIES

Vu le décret n°84-573 du 5 juillet 1984 modifié relatif aux diplômes nationaux de l'enseignement supérieur,

Vu l'arrêté du 5 mai 1995 relatif aux habilitations de l'université Aix-Marseille III, de l'université Paris VI, de l'université Toulouse III, de l'université de Perpignan et de l'Institut National Polytechnique de Lorraine Nancy à délivrer des diplômes d'études approfondies;

Vu les pièces justificatives produites par M. Emmanuel Doelsch, né le 2 juillet 1971 à Vienne (38) en vue de son inscription au diplôme d'études approfondies en géosciences de l'environnement;

Vu les procès-verbaux du jury attestant que l'intéressé a satisfait au contrôle des connaissances et des aptitudes et au stage prévus par les textes réglementaires;

le **DIPLOME D'ÉTUDES APPROFONDIES EN GÉOSCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT**, mention *bien*

est décerné à **M. Emmanuel DOELSCH**

au titre de l'année universitaire 1996-1997

*Le Président,*

*le Président,*

N° A1MAIII 561686 1998SI566

Christian LOUT

Fait à Aix-en-Provence, le 31 mars 1998

*Le Recteur d'Académie,  
Chancelier des universités*

*Le Recteur*

M. TREUIL





**FACULTE DES SCIENCES & TECHNIQUES  
DE SAINT-JERÔME**

Avenue Escadrille Normandie Niémen  
13397 MARSEILLE Cedex 20

Tél. : 04/91/28/88/26

Télécopie : 04/91/28/80/30

Service Scolarité

**CERTIFICAT DU DIPLÔME DE DOCTORAT**

Le Président de l'Université de Droit, d'Économie et des Sciences soussigné, certifie que :

**Monsieur Emmanuel DOELSCH**

né (e) le : 02 juillet 1971

à : Vienne (Isère)

a obtenu le **DIPLÔME DE DOCTORAT Spécialité : Géosciences de l'Environnement**

Avec la mention : **TRES HONORABLE**

Portant sur le sujet suivant : **Le Système  $Fe^{2+}$  -  $Fe^{3+}$  /Si en milieu aqueux. Caractérisation multi-échelles.**

**JURY :**

Mme Anne Marie FLANK, Directeur de Recherche, LURE, ORSAY  
M. Alain CAPILLON, Directeur de Recherche, CIRAD, MONTPELLIER  
M. Jean-Yves BOTTERO, Directeur de Recherche, CEREGE AIX MARSEILLE III  
M. Jérôme ROSE, Charge de Recherche, CEREGE AIX MARSEILLE III  
M. William STONE, Professeur, Université libre de BRUXELLES  
M. Jean-Pierre JOLIVET, Professeur, Université PARIS VI

**Date de l'épreuve : 13 décembre 2000**

Marseille le, 08 janvier 2001

**AVIS TRÈS IMPORTANT**

En application de la circulaire ministérielle du 09 septembre 1953, il est interdit de délivrer un deuxième certificat.  
L'intéressé ne devra en aucun cas, se dessaisir du présent document. Pour justifier de son grade, il établira des copies sur papier libre et les fera certifier conformes à l'original.

Le Doyen,  
Vice-Président  
  
G. MILLE  




UNIVERSITE DE DROIT, D'ECONOMIE ET DES SCIENCES D'AIX-MARSEILLE  
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE SAINT-JEROME  
U.F.R. "RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE"

SOUTENANCE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Géosciences de l'Environnement

NOM et Prénom de l'étudiant : Monsieur Emmanuel DOELSCH

SUJET : Le système  $Fe^{2+}$ - $Fe^{3+}$ /Si en milieu aqueux. Caractérisation multi-échelles.

RAPPORTEURS :

Mme Anne Marie FLANK, Directeur de Recherche, LURE, ORSAY  
M. Jean Pierre JOLIVET, Professeur, Université PARIS VI

JURY :

Mme Anne Marie FLANK, Directeur de Recherche, LURE, ORSAY  
M. Alain CAPILLON, Directeur de Recherche, CIRAD, MONTPELLIER  
M. Jean Yves BOTTERO, Directeur de Recherche, CEREGE, AIX MARSEILLE III  
M. Jérôme ROSE, Chargé de Recherche, CEREGE, AIX MARSEILLE III  
M. William STONE, Professeur, Université libre de BRUXELLES  
M. Jean Pierre JOLIVET, Professeur, Université PARIS VI

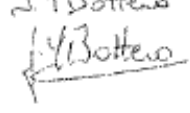

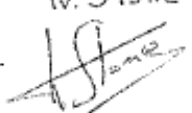
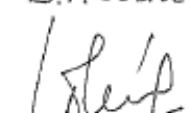


Date de l'épreuve : 13 décembre 2000 à 10 heures

SOUTENANCE :

- Président désigné par le Jury : Alain Capillon
- Rapporteur de soutenance désigné par le Jury : Jean Yves Bottero
- Résultat : \* décision : oui  
\* mention : Très honorable

L'UFR "Recherche Scientifique et Technique" est opposée à l'attribution des félicitations et recommande au jury qu'elles ne soient pas attribuées.

Les membres du Jury (nom-signature)

J.Y. Bottero J. Rose W. Stone J.P. Jolivet Le Président du Jury J.M. Flank  
     

RAPPORT DE SOUTENANCE : (qui doit faire état de la qualité de l'exposé, des réponses aux questions des membres du jury, des remarques faites sur l'ensemble de la soutenance). Utiliser le verso.

Rapport de soutenance.  
Emmanuel DOELSCH

L'exposé a permis de cristalliser l'ensemble des données permettant de parfaitement ordonner les résultats. Le jury a apprécié cet effort de synthèse.

De même le jury a fortement apprécié le choix des résultats qui a permis de refléter la logique de l'ensemble du travail basé sur 4 méthodes différentes.

Les questions posées ont permis au jury de se rendre compte de la maturité et la culture scientifique de monsieur Emmanuel DOELSCH.

Le jury n'a pas débattu de l'attribution des félicitations car l'UFR « Recherche Scientifique et Technique » est opposée à l'attribution des félicitations et recommande au jury qu'elles ne soient pas attribuées ».

Cependant le jury a souligné unanimement l'excellence du travail.

The block contains five handwritten signatures in black ink. From left to right: the first signature is 'J. Y. Bottero' with a stylized flourish below it; the second is 'A. P. R. A. U. S.'; the third is 'L. S. J. U. S.'; the fourth is 'L. S. J. U. S.'; and the fifth is a stylized signature that appears to be 'C. P. S.'.



## **LISTE DES PUBLICATIONS ET TRAVAUX**



## Liste des Publications

### Revue internationale à comité de lecture

- Doelsch, E., Rose, J., Masion, A., Bottero, J.-Y., Nahon, D. and Bertsch, P.M., 2000. *Speciation and crystal chemistry of iron (III) chloride hydrolyzed in the presence of SiO<sub>4</sub> ligands. 1. An Fe K-edge EXAFS study*. **Langmuir**, 16(10): 4726-4731.
- Doelsch, E., Stone, W.E.E., Petit, S., Masion, A., Rose, J., Bottero, J.-Y. and Nahon, D., 2001. *Speciation and crystal chemistry of Fe(III) chloride hydrolyzed in the presence of SiO<sub>4</sub> ligands. 2. Characterization of Si-Fe aggregates by FTIR and <sup>29</sup>Si solid-state NMR*. **Langmuir**, 17(5): 1399-1405.
- Masion, A., Doelsch, E., Rose, J., Moustier, S., Bottero, J.-Y. and Bertsch, P.M., 2001. *Speciation and Crystal Chemistry of Iron(III) Chloride Hydrolyzed in the Presence of SiO<sub>4</sub> Ligands. 3. Semi-local Scale Structure of the Aggregates*. **Langmuir**, 17(16): 4753-4757.
- Doelsch, E., Rose, J., Masion, A., Bottero, J.-Y., Nahon, D. and Bertsch, P.M., 2002. *Hydrolysis of Iron(II) Chloride under Anoxic Conditions and Influence of SiO<sub>4</sub> Ligands*. **Langmuir**, 18(11): 4292-4299.
- Doelsch, E., Masion, A., Rose, J., Stone, W.E.E., Bottero, J.-Y. and Bertsch, P.M., 2003. *Chemistry and structure of colloids obtained by hydrolysis of Fe(III) in the presence of SiO<sub>4</sub> ligands*. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 217: 121-128.
- Doelsch, E., Saint Macary, H. and Van de Kerchove, V., 2006. *Sources of very high heavy metal content in soils of volcanic island (La Reunion)*. **Journal of Geochemical Exploration**, 88(1-3): 194-197.
- Doelsch, E., Van de Kerchove, V. and Saint Macary, H., 2006. *Heavy metal content in soils of Reunion (Indian Ocean)*. **Geoderma**, 134(1-2): 119-134.
- Doelsch, E., Basile-Doelsch, I., Rose, J., Masion, A., Borschneck, D., Hazemann, J.L., Saint Macary, H. and Bottero, J.-Y., 2006. *New Combination of EXAFS Spectroscopy and Density Fractionation for the Speciation of Chromium within an Andosol*. **Environmental Science & Technology**, 40(24): 7602-7608.
- Doelsch, E., Deroche, B. and Van de Kerchove, V., 2006. *Impact of sewage sludge spreading on heavy metal speciation in tropical soils (Reunion, Indian Ocean)*. **Chemosphere**, 65(2): 286-293.
- Doelsch, E., Moussard, G. and Saint Macary, H., 2008. *Fractionation of tropical soilborne heavy metals--Comparison of two sequential extraction procedures*. **Geoderma**, 143(1-2): 168-179.
- Levard, C., Rose, J., Masion, A., Doelsch, E., Borschneck, D., Olivi, L., Dominici, C., Grauby, O., Woicik, J.C. and Bottero, J.-Y., 2008. *Synthesis of Large Quantities of Single-Walled Aluminogermanate Nanotube*. **Journal of American Chemical Society**, 130(18): 5862-5863.
- Doelsch, E., Masion, A., Cazevieuille, P. and Condom, N. *Spectroscopic characterization of organic matter of a soil and vinasse mixture during aerobic and anaerobic incubation*. **Waste Management**, 29(6): 1929-1935.
- Levard, C., Doelsch E., Rose, J., Masion, A., Basile-Doelsch, I., Proux, O., Hazemann, J-L., Borschneck, D., Bottero J.-Y., 2009. *Role of natural nanoparticles on the behaviour of Ni in andosols of la Reunion*. **Geochimica et cosmochimica Acta**, 73(16): 4750-4760.
- Levard, C., Masion, A., Rose, J., Doelsch, E., Borschneck, D., Dominici, C., Ziarelli, F., Bottero, J., 2009. *Synthesis of Imogolite Fibers from Decimolar Concentration at Low Temperature and Ambient Pressure: A Promising Route for Inexpensive Nanotubes*. **Journal of American Chemical Society**, 131 (47): 17080-17081.



### Articles acceptés :

- Legros, S., Doelsch, E., Masion, A., Rose, J., Borschneck, D., Proux, O., Hazemann, J.-L., Saint-Macary, H., Bottero J.-Y. *Combining size fractionation, scanning electron microscopy and X-ray absorption spectroscopy to probe Zn speciation in pig slurry*. In press **Journal of Environmental Quality**.
- Doelsch, E., Masion, A., Moussard, G., Chevassus-Rosset, C., Wojciechowicz, O. *Impact of pig slurry and green wastes compost application on the exchangeable fractions of heavy metals of tropical soils*. In press **Geoderma**.
- Maillet, P., Levard, C., Larquet, E., Mariet, C., Spalla, O., Menguy, N., Masion, A., Doelsch, E., Rose, J., Thill, A. *Evidence of Double-Walled Al-Ge Imogolite-Like Nanotubes. A Cryo-TEM and SAXS Investigation*. In press **Journal of American Chemical Society**.

### Articles soumis :

- Levard, C., Rose, J., Thill, A., Masion, A., Doelsch, E., Maillet, P., Spalla, O., Olivi, L., Cognigni, A., Ziarelli, F., Bottero, J.-Y. *Formation and growth mechanisms of imogolite-like aluminogermanate nanotubes*. Submitted to **Chemistry of Materials**.
- Legros, S., Doelsch, E., Chaurand, P., Rose, J., Masion, A., Briois, V., Ferrasse, J.-H., Saint-Macary, H., Bottero J.-Y. *Investigation of copper speciation in pig slurry by a multi-technical approach: size fractionation, X-ray micro-spectroscopy, thermodynamic modelling and X-ray Absorption Near Edge Structure spectroscopy*. Submitted to **Environmental Science & Technology**.
- Collin, B., Doelsch, E. *Impact of high natural soilborne heavy metal concentrations on the mobility and phytoavailability of these elements for sugarcane*. Submitted to **Chemosphere**.

### Proceedings à comité de lecture

- Doelsch, E., Masion, A., Rose, J., Stone, W.E.E., Bottero, J.Y. and Bertsch, P.M., 2001. *Crystal Chemistry of Colloids Obtained by Hydrolysis of Fe(III) in the Presence of SiO<sub>4</sub> Ligands*. **Materials Research Society Symposium Proceedings**, 658: GG3.36.
- Doelsch, E., Van de Kerchove, V. and Saint Macary, H., 2004. *Heavy metal concentrations in soils of La Réunion (Indian Ocean): anthropogenic contamination or natural pedo-geochemical background?* In: R.E. Santelli, J.J. Abrao and W.T.V. Machado (Editors), *International Symposium Environmental Geochemistry In Tropical Countries*. Niteroi : UFF/ Programa de Geoquímica, Buzios - RJ - Brésil, pp. 796.
- Legros, S., Doelsch, E., Masion, A., Saint Macary, H. and Bottero, J.Y., 2007. *First insight of Cooper and Zinc speciation in pig slurry: 1. sequential extraction and size factionation studies*, First International Scientific Symposium on Trace Elements in Animal Production Systems OTEANE 2007, Genève, Suisse. - s.l. : s.n., 2007. *International Scientific Symposium on Trace Elements in Animal Production Systems*, 2007-06-14/2007-06-15, Genève, Suisse, pp. [3] p.
- Doelsch, E., Legros, S., Rose, J., Masion, A., Proux, O., Hazemann, J.-L., Saint Macary, H. and Bottero, J.Y., 2007. *First insight of Cooper and Zinc speciation in pig slurry: 2. An X-Ray absorption spectroscopy study*, First International Scientific Symposium on Trace Elements in Animal Production Systems OTEANE 2007, Genève, Suisse. - s.l. : s.n., 2007. *International Scientific Symposium on Trace Elements in Animal Production Systems*, 2007-06-14/2007-06-15, Genève, Suisse, pp. [3] p.
- Legros, S., Doelsch, E., Rose, J., Masion, A., Proux, O., Hazemann, J., Saint-Macary, H. and Bottero, J.-Y., 2008. *Cu and Zn speciation in pig slurry impact on their mobility in soil*. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 72(12): A531.
- Levard, C., Rose, J., Masion, A., Doelsch, E., Basile-Doelsch, I. and Bottero, J.Y., 2007. *Role of natural nanoparticles (imogolite and allophane) on the mobility of trace metals in soils from La Reunion island*. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 71(15): A564.

## Conférences invités

- Chimie des complexes Fe-SiO<sub>4</sub>*. Doelsch, E., Rose, J., Masion, A., Bottero, J.-Y. Colloque Colloïdes et Chimie de l'Environnement, 4-6 Octobre 1999, Genève, Suisse.
- Crystal chemistry of Fe-Si colloidal phases*. Doelsch, E., Rose, J., Masion, A., Bottero, J.-Y. MSU Dpt. Crop & Soil Science Seminars, 4 Novembre 1999, Lansing (MI), USA.
- Nucleation and growth of Fe-Si systems*. Doelsch, E., Rose, J., Masion, A., Bottero, J.-Y. SREL Seminar Series, 10 Novembre 1999, Aiken (SC), USA.
- Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques (Ile de La Réunion)?* Doelsch, E. De la recherche sur les sols à la décision publique : le programme GESSOL, un support à la directive cadre sur la protection des sols, 21-22 Novembre 2006, Paris, France.
- Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques (Ile de La Réunion)?* Doelsch, E. Les Matières organiques du sol : rôles, risques et enjeux. Colloque de restitution du programme GESSOL 2. 4 Décembre 2008, Paris, France.

## Communications à des congrès et colloques

- Crystal chemistry of Fe-Si colloidal phases*. Doelsch, E., Rose, J., Masion, A., Bottero, J.-Y., Stone, W.E.E. 218<sup>th</sup> ACS National Meeting, 22-26 Août 1999, Nouvelle-Orleans (LA), USA.
- Nucleation and growth mechanisms of Fe in the presence of SiO<sub>4</sub> ligands*. Doelsch, E., Rose, J., Masion, A., Bottero, J.Y., Stone W.E.E. 219<sup>th</sup> ACS National Meeting, 26-30 Mars 2000, San Francisco (CA), USA.
- Crystal Chemistry of Colloids obtained by Hydrolysis of Fe(III) in the presence of SiO<sub>4</sub> ligands*. Doelsch, E., Masion, A., Rose, J., Stone, W.E.E., Bottero, J.Y., Bertsch, P.M. European Materials Research Society, Spring Meeting, 18-21 Juin 2002, Strasbourg, France.
- Heavy metal concentrations in soils of La Réunion (Indian Ocean): anthropogenic contamination or natural pedo-geochemical background?* Doelsch, E., Van de Kerchove, V., Saint Macary, H. 4th International Symposium Environmental Geochemistry in Tropical Countries, 25-29 Octobre 2004, Buzios, Brésil.
- Role of natural nanoparticles, imogolite and allophane, on the mobility of trace metals in soils from La Reunion Island*. Levard, C., Rose, J., Masion, A., Doelsch, E., Borschneck, D., Bottero, J.-Y. French-American Young Engineering Scientists Symposium, 7-9 July 2008, Washington, USA.
- Role of natural nanoparticles (imogolite and allophane) on the mobility of trace metals in soils from La Reunion island*. Levard, C., Rose, J., Masion, A., Doelsch, E., Basile-Doelsch, I., Bottero, J.-Y. 17th Annual V. M. Goldschmidt Conference, 19-24 August 2007, Cologne, Germany.
- New findings on natural aluminosilicate nanoparticles structure: A synthetic route approach and multi-scale characterization techniques*. Levard, C., Rose, J., Masion, A., Doelsch, E., Basile-Doelsch, I., Borschneck, D., Bottero, J.-Y. European Geosciences Union General Assembly, 13-18 April 2008, Vienna, Austria.
- Nanosized aluminosilicates (allophane): Formation mechanisms and sorption capacities*. Masion, A., Levard, C., Ziarelli, F., Doelsch, E., Rose, J., Bottero, J.-Y. 8th Annual V M Goldschmidt Conference, 13-18 July 2008, Vancouver, Canada.
- New findings on the structure of natural and synthetic aluminosilicates nanoparticles*. Levard, C., Rose, J., Masion, A., Doelsch, E., Basile-Doelsch, I., Borschneck, D., Bottero, J.-Y. Aluminium and Silicon in Soils and the Environment Conference, 3-5 September 2008, Aberdeen, Scotland.

*Evaluation de l'impact environnemental de l'épandage de lisier de porc par une approche multi-échelle.* Legros S., Doelsch E., Chaurand P., Masion A., Rose J., Feder F., Sansoulet J., Gaudet J-P., Proux O., Hazemann J-L. , Briois V., Saint-Macary H. and Bottero J-Y. Séminaire matière organique et environnement, 26 -29 Février 2009, Sainte-Maxime, France.

## Posters

- Crystal chemistry of Fe-Si colloidal phases.* Doelsch, E., Rose, J., Masion, A., Bottero, J.Y. Colloque Utilisateurs LURE 99, 9-10 Decembre 1999, Orsay, France.
- Crystal chemistry of colloids obtained by hydrolysis of Fe(III) in the presence of SiO<sub>4</sub> ligands.* Doelsch, E., Masion, A., Rose, J., Bottero, J.Y., Stone, W.E.E., Bertsch, P.M. MRS Fall Meeting 2000. 26 novembre-1 décembre 2000, Boston (MA), USA.
- Considerations on Debye-Waller correlations for EXAFS multiple scattering data analysis of diatomic materials.* Prado, R. J. Doelsch, E., Flank, A.-M. Colloque Utilisateurs LURE 01, 18-19 Janvier 2001, Orsay, France.
- Insights of Iron(II) hydrolysis and Influence of SiO<sub>4</sub> Ligands by EXAFS.* Doelsch, E., Rose, J., Masion, A., Bottero, J.Y. Colloque Utilisateurs LURE 01, 18-19 Janvier 2001, Orsay, France.
- Hydrolysis of Iron(II) Chloride in Anoxic Conditions and Influence of SiO<sub>4</sub> Ligands.* Doelsch, E., Rose, J., Masion, A., Bottero, J.Y., Nahon, D., Bertsch, P.M. Monte Verita International Workshop Biogeochemical Controls on the Mobility and Bioavailability of Metals in Soils and Groundwater, 2-7 Mars 2003, Ascona, Suisse.
- Sources of very high heavy metal content in soils of volcanic island (La Réunion).* Doelsch, E., Saint Macary, H., Van de Kerchove, V. 7th International Symposium on the Geochemistry of the Earth's Surface, 23-27 Août 2005, Aix-en-Provence, France.
- Nature et suivi dans les sols des MOD d'origine anthropique à l'aide de la spectroscopie de fluorescence.* Dudal, Y., Soobadar, A., Doelsch, E., Feder, F., Findeling, A., Salpéteur, L., Benoît, P., Houot, S. et Boudenne, J.-L. Etat de l'Art et Prospectives, 22-24 Janvier 2006, Carqueiranne, France.
- Caractérisation spectroscopique d'un mélange sol+effluent.* Doelsch, E., Masion, A., Cazevieuille, P., Condom, N. Les Matières Organiques en France. Etat de l'Art et Prospectives, 22-24 Janvier 2006, Carqueiranne, France.
- Applications of a 10 µm spot size laboratory micro-XRF to environmental sciences.* Chaurand, P., Rose, J., Borschneck, D., Böning, P., Suavet, C., Sammut, M., Doelsch, E., Ferasse, J.-H., Bénard, A., Gattacceca, J., Ambrosi, J.-P., Bard, E., Rochette, P. and Bottero, J.-Y. European Conference on X-Ray Spectrometry, 19-23 Juin 2006, Paris, France.
- Assessing the Risk of Soilborne Heavy Metals Leaching in an Andosol after Sewage Sludge Spreading.* Doelsch, E., Feder, F., Findeling, A., Dudal, Y., Saint Macary, H. 18<sup>th</sup> World Congress of Soil Science, 9-15 Juillet 2006, Philadelphia, Pennsylvania, USA.
- First insight of Copper and Zinc speciation in pig slurry: 1. sequential extraction and size fractionation studies.* Legros S., Doelsch, E., Masion, A., Saint Macary, H. and Bottero, J.-Y. 1<sup>st</sup> International Scientific Symposium on Trace Elements in Animal Production Systems, 14-15 Juin 2007, Genève, Suisse.
- First insight of Copper and Zinc speciation in pig slurry: 2. an X-ray absorption spectroscopy study.* Doelsch, E., Legros, S., Rose, J., Masion, A., Proux, O., Hazemann, J.-L., Saint Macary, H. and Bottero, J.-Y. 1<sup>st</sup> International Scientific Symposium on Trace Elements in Animal Production Systems, 14-15 Juin 2007, Genève, Suisse.
- Role of natural nanoparticles, imogolite and allophane, on the mobility of trace metals in soils from La Réunion island.* Levard, C., Rose, J., Masion, A., Doelsch, E., Borschneck, D. and Bottero, J.-Y. Aquatic Nanosciences and Nanotechnology, 9-11 Décembre 2007, Vienna, Austria.

## Rapports

- Diagnostic des pollutions par les effluents résultant de l'utilisation des produits phytosanitaires sur le polder rizicole de Mana.* Farinet, J.-L., Doelsch, E., Marnotte, P., 2002. Montpellier, France, CIRAD, 93 p.
- Etude expérimentale de l'épandage des vinasses sur la canne à sucre : vinasses de la distillerie Isautier Saint Pierre de la Réunion.* Rapport d'exécution 2001-2002. Feder, F., Saint Macary, H., Gosme, M., Chabalière, P., Doelsch, E., 2002. Montpellier, Réunion, CIRAD-CA, 11 p.
- Eléments traces métalliques - Etat des lieux et des connaissances pour l'île de La Réunion (roches, sols, végétaux et déchets).* Doelsch, E., 2003. Saint-Denis, France, CIRAD, 74 p.
- Eléments traces métalliques - Inventaire pour l'île de La Réunion (sols, déchets et végétaux) - synthèse.* Doelsch, E., 2004. Saint-Denis, France, CIRAD-MVAD, 10 p.
- Eléments traces métalliques - Inventaire pour l'île de La Réunion (sols, déchets et végétaux).* Doelsch, E., 2004. Saint-Denis, France, CIRAD-MVAD, 125 p.
- Eléments traces métalliques - Evaluation de l'impact de l'épandage d'une boue d'épuration sur la spéciation et la mobilité des ETM d'un sol réunionnais.* Doelsch, E., Findeling, A., Feder, F., Dudal, Y., 2005. Saint-Denis, France, CIRAD-MVAD, 99 p.
- Eléments traces métalliques - Evaluation de la biodisponibilité des ETM vis-à-vis de différents organes végétaux (racine, feuille, fruit) par des essais de cultures maraîchères.* Doelsch, E., 2005. Saint-Denis, France, CIRAD-MVAD, 44 p.
- Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?* Doelsch, E., 2005. Rapport d'avancement de la Convention ADEME-CIRAD n° 0475C0013, 87 p.
- Eléments traces métalliques – Spéciation des ETM dans un sol amendé avec des boues d'épuration.* Doelsch, E., 2006. Saint-Denis, France, CIRAD-MVAD, 25 p.
- Eléments traces métalliques - Evaluation de la biodisponibilité des ETM pour des essais de cultures maraîchères.* Doelsch, E., 2006. Saint-Denis, France, CIRAD-MVAD, 42 p.
- Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?* Doelsch, E., 2007. Rapport d'avancement de la Convention ADEME-CIRAD n° 0475C0013, 122 p.
- Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?* Doelsch, E., 2008. Rapport final de la Convention ADEME-CIRAD n° 0475C0013, 85 p.
- Evaluation de la mobilité et de la phytodisponibilité des éléments traces métalliques des sols.* Collin, B. Doelsch, E., 2008. Saint Denis, France, CIRAD-OLE-DAF, 62 p.

# **ADMINISTRATION ET ANIMATION DE LA RECHERCHE**



## Administration de la recherche

### Contrats de recherche

*Diagnostic des pollutions par les effluents résultant de l'utilisation des produits hytosanitaires sur le polder rizicole de Mana. Traitement de ces effluents.* Expertise CIRAD CA-GEC pour DAF Guyane (2002 : 15 242 €)

*Inventaire des teneurs en ETM au sein des sols, déchets et végétaux réunionnais.* Accord cadre MVAD II : 2002-2005 ; Convention de partenariat pluriannuel Chambre d'Agriculture-CIRAD (2003 : 12 200 €). **Coordinateur.**

*Risques liés à la présence d'éléments traces métalliques dans les sols, déchets organiques et végétaux de la Réunion.* Accord cadre MVAD II : 2002-2005 ; Convention de partenariat pluriannuel Chambre d'Agriculture-CIRAD (2004 : 20 000 €). **Coordinateur.**

*Risques liés à la présence d'éléments traces métalliques dans les sols, déchets organiques et végétaux de la Réunion.* Accord cadre MVAD II : 2002-2005 ; Convention de partenariat pluriannuel Chambre d'Agriculture-CIRAD (2005 : 13 475 €). **Coordinateur.**

*Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques (Ile de La Réunion) ? Réponse à l'APR programme GESSOL 2 (2005-2007 : 112 988 €). **Coordinateur.***

*Evaluation de la mobilité et de la phytodisponibilité des éléments traces métalliques (ETM) des sols de la Communauté Intercommunale Réunion Est (CIREST) en perspective d'une demande de dérogation à la réglementation sur l'épandage des boues de stations d'épuration.* Co-financement DAF et OLE (2007-2008 : 57 000 €). **Coordinateur.**

*Composts de déchets verts urbain réunionnais : recherche de la source d'ETM.* Convention de partenariat Chambre d'Agriculture-CIRAD (2007 : 5 500 €). **Coordinateur.**

*Les Eléments Traces Métalliques naturels sont ils un facteur limitant pour l'épandage agricole sur les sols du Piton de la Fournaise ? Recherches autour du volcan de La Réunion (REAVOLC) Programme Pluriannuel Conseil Régional de La Réunion (2007-2010 : 17 652 €). **Coordinateur.***

*Spectro-microscopie et nano-spectrométrie : quel potentiel pour l'étude des ETM et du C des sols ?* Co-financement CIRAD et ECCOREV (2008 : 15 000 €).

*ISARD : Intensification écologique des Systèmes de production Agricoles par le Recyclage des Déchets.* Réponse à l'APR Systerra de l'ANR (2009-2012 : 957 470 €) **Responsable de la Tâche 1** : Caractérisations et étude des dynamiques d'interactions entre produits résiduels organiques, sols et cultures.

### Responsabilités

2002-2007 : **responsable du laboratoire biogéochimie des sols** du Cirad Saint Denis (gestion du budget, investissement nouveaux équipements, suivi parc instrumental, etc.).  
**encadrement du technicien supérieur** travaillant au sein du laboratoire (réalisation de l'entretien annuel, rédaction de la lettre de mission, réunions mensuelles pour suivi des activités, etc.)

### Animation de la recherche

2008- : **Membre du Comité de Programme des lignes CRG** (ESRF, Grenoble) pour l'attribution des expériences devant être conduites sur les lignes CRG.

2008-2011 : **Représentant élu au Comité des utilisateurs de SOLEIL** pour la communauté Patrimoine, archéologie, environnement et géosciences.  
Organisation scientifique du 4ème Colloque Utilisateurs de SOLEIL, 21 et 22 janvier 2009 - École Polytechnique – Palaiseau.





# **ACTIVITÉS D'ENCADREMENT ET D'ENSEIGNEMENT**

## **Encadrements**

### Thèses

*Nano-particules naturelles : imogolites et allophanes. Structure, mécanismes de croissance et capacité de rétention des éléments traces métalliques.* Clément Levard, 2005-2008.

*Evaluation multi-échelle de l'impact environnemental de l'épandage de lisier de porc sur un sol tropical (Ile de La Réunion). Spéciation et modélisation du comportement du cuivre et du zinc.* Samuel Legros, 2005-2008.

*Rôle du Silicium sur les capacités épuratoires des bambous.* Blanche Collin – début juillet 2008.

### Volontariat Civil de l'Aide Technique (VCAT)

*Evaluation de la mobilité et de la phytodisponibilité des éléments traces métalliques (ETM) des sols de la Communauté Intercommunale Réunion Est (CIREST) en perspective d'une demande de dérogation à la réglementation sur l'épandage des boues de stations d'épuration.* Blanche Collin – décembre 2006- mai 2008.

### Master Recherche – Mémoire d'ingénieur

*Rétention des métaux lourds par les nanominéraux des sols (Ile de La Réunion).* Zingraff Laure (DEA Géosciences de l'Environnement, Université Aix-Marseille III) – 2004.

*Dynamique et spéciation des ETM dans des sols volcaniques tropicaux après épandage de boues de STEP.* Levrel Grégor (DEA National de sciences du sol, INAPG) – 2004.

*Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux : évolution et spéciation des matières organiques.* Olivia Wojciechowicz (Master Recherche Géosciences de l'Environnement, Université Aix-Marseille III) – 2005.

*Risque de pollution par les éléments traces métalliques après épandage de lisier de porc sur un sol tropical d'origine volcanique.* Vincent Bochu (stage fin d'étude élève ingénieur, Ecole Supérieur d'Agriculture d'Angers) – 2005/2006.

*Spéciation et biodisponibilité des éléments traces métalliques sur une large gamme de déchets organiques et de sols (Versailles, Dakar, Mahajunga, Réunion).* Sophie Chatain (stage année de césure élève ingénieur, Ecole Supérieure de Chimie Physique de Lyon) – 2009.

### IUP et Maîtrise

*Rétention des nitrates par les aluminosilicates pseudo-cristallisés.* Gangnant Vincent (Maîtrise de Sciences et Techniques Génie des Transformations de la matière et Environnement, Université Aix-Marseille III) – 2003.

*Impact de l'épandage d'une boue de STEP sur la spéciation des ETM dans les sols réunionnais.* Béatrice Deroche (Maîtrise de Sciences et Techniques Eaux, Sols et Pollutions, EOST) – 2005.

*Analyse par fluorescence X des éléments traces métalliques dans un sol cultivé (Ile de La Réunion).* Sylvain Rigaud (stage fin d'étude IUP Environnement, Technologie et Société, Université de Provence, Aix-Marseille I) – 2006.

### **Jury de thèse**

*Examineur de la thèse de doctorat de l'Université Paul Cézanne de Clément Levard « Nano-particules naturelles : imogolites et allophanes. Structure, mécanismes de croissance et capacité de rétention des éléments traces métalliques ». Soutenue le 3 décembre 2008.*

*Examineur de la thèse de doctorat de l'Université de La Réunion de S. Legros « Evaluation multi-échelle de l'impact environnemental de l'épandage de lisier de porc sur un sol tropical (Ile de La Réunion). Spéciation et modélisation du comportement du cuivre et du zinc ». Soutenue le 9 décembre 2008.*

## Enseignements

Monitorat de l'enseignement supérieur, Université Aix-Marseille III. Centre d'Information à l'Enseignement Supérieur (CIES) – France (1997 – 2000 : 64 heures/an).

*Les Eléments Traces Métalliques* (4h), Maîtrise Biologie des Organismes et des Populations, module Environnement. Université de La Réunion – France (2004).

*Recyclage agricoles des déchets* (4h), Master MAEVA M2, module « Gestion des déchets et des sites contaminés », Université Paul Cézanne (2008).

*Recyclage agricoles des déchets* (4h), Master Recherche Géosciences de l'Environnement M2, module « Stockage et valorisation de déchets, et traitements des eaux », Université Paul Cézanne (2008).



Directeur  
J.Y. Bottero

## C E R E G E

CENTRE EUROPEEN DE RECHERCHE ET D'ENSEIGNEMENT DES GÉOSCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT  
Europôle Méditerranéen de l'Arbois - BP80 - 13545 Aix-en-Provence Cedex 04 - France

UMR6635 CNRS/Université Paul Cézanne, IRD, Collège France, Université de Provence

Le 19 Juin 2009

Je soussigné, Jean-Yves BOTTERO, Directeur de Recherche au CNRS, Directeur du CEREGE UMR 6635, certifie que Monsieur Emmanuel DOELSCH a co-encadré récemment deux thèses :

LEGROS, Samuel (2008) - Evaluation multiéchelle de l'impact environnemental de l'épandage de lisier de porc sur un sol tropical (Ile de La Réunion). Spéciation et modélisation du comportement du cuivre et du zinc. Université de La Réunion :  
Thèse de doctorat : Sciences de l'Environnement. - (soutenue le 9 Décembre 2008).

LEVAR, Clément (2008) - Nanoparticules naturelles : imogolites et allophanes. Structure, mécanismes de croissance et capacité de rétention des éléments traces métalliques. (soutenue le 2 Décembre 2008).

### CEREGE

UNIVERSITÉ Paul CÉZANNE - UNIVERSITÉ DE PROVENCE

Jean-Yves BOTTERO

EUROPÔLE MÉDITERRANÉEN DE L'ARBOIS

Boîte Postale 80

13545 AIX EN PROVENCE CEDEX 4

Tél. 04 42 97 15 01 Fax 04 42 97 15 05



CEREGE - Europôle de l'Arbois - BP80 - 13545 Aix-en-Provence cedex 04

Téléphone : (33) (0)4 42 97 15 01

Tél. secretariat : (33) (0)4 42 97 15 02

Télécopie : (33) (0)4 42 97 15 05

E-mail : direction.ceroge@ceroge.fr



**CEREGE**  
(UMR 6635 CNRS-Université Paul Cézanne)  
IFR PMSE 112  
*Europôle Méditerranéen de l'Arbois*  
BP 80  
F- 13545 Aix en Provence Cedex 04  
France

Dr. Jérôme ROSE

Tel: (33) 442 97 15 29  
Fax: (33) 442 97 15 59  
e-mail: [rose@cerese.fr](mailto:rose@cerese.fr)  
URL: <http://www.cerege.fr>  
URL: <http://nano.cerege.fr>

Vendredi 19 juin 2009

A qui de droit

Par la présente, je confirme que M Emmanuel Doelsch a participé très activement à l'encadrement de la thèse de M Clement Levard intitulée « Nanoparticules naturelles : imogolites et allophanes. Structure, mécanismes de croissance et capacité de rétention des éléments traces métalliques » soutenue le 2 décembre 2008 (Université Aix-Marseille III). En effet durant les trois ans il a conseillé et orienté les travaux de M Levard en relation avec la problématique 'sol' de l'île de la Réunion et les mécanismes de formation des imogolites et allophanes. Il a en particulier organisé la mission de terrain de M Levard et assuré le suivi des résultats. De plus il s'est fortement impliqué dans l'utilisation de la PDF (Pair Distribution Function) pour assurer la formation de M Levard à cet outil parfaitement adapté à la caractérisation des imogolites et allophanes. Durant les trois ans, M Doelsch a fait preuve d'une grande disponibilité auprès de M Levard.

Dr J.ROSE

Directeur de Recherche au CNRS

Responsable de l'équipe SE<sup>3</sup>D du CEREGE



## ATTESTATION

Je soussigné, André CARTAPANIS, Directeur du Centre d'Initiation à l'Enseignement Supérieur Provence-Côte d'Azur-Corse, certifie que

**Emmanuel DOELSCH**

a été moniteur dans mon centre du 01/10/97 au 30/09/2000.

Fait pour valoir ce que de droit.

Marseille, le 9 janvier 2000

Le Directeur

André CARTAPANIS



Emmanuel DOELSCH  
MONITORAT DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
1997-2000

1<sup>ère</sup> année :

*Introduction aux sciences de la Terre et de l'Univers.*

DEUG 1<sup>ère</sup> année (« STU1 »).

Filière Sciences de la Terre : 10 h TD + 15 h TP.

Filière Sciences de la Vie (filière enseignement) : 5 h TP.

*Pétrologie exogène et géodynamique externe.*

DEUG 2<sup>ème</sup> année (« STU7 »).

Filière Sciences de la Terre : 14 h TD + 14 h TP.

Filière Sciences de la Vie (filière enseignement) : 9 h TD + 9 h TP.

*Culture scientifique (Synthèse bibliographique).*

DEUG 2<sup>ème</sup> année (« CS »).

Filière Sciences de la Terre : 20 h TD.

2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> année :

*Informatique Appliquée.*

DEUG 2<sup>ème</sup> année, (« IA »).

Filière sciences de la Terre: 20h TD.

*Pétrologie endogène et géodynamique interne.*

DEUG 2<sup>ème</sup> année (« STU5 »).

Filière Sciences de la Terre : 5h TD.

Filière Sciences de la Vie : 5h TD.

*Pétrologie exogène et géodynamique externe.*

DEUG 2<sup>ème</sup> année (« STU7 »).

Filière Sciences de la Terre : 14 h TD + 14 h TP.

Filière Sciences de la Vie (filière enseignement) : 9 h TD + 9 h TP.

Aix-en-Provence, le 8 Janv. 2001.



Olivier Bellien - Président Commission  
de grande Discipline Sciences de la Terre -

C.N.R.S. - CEREGE  
UNIVERSITÉ D'AIX - MARSEILLE III  
EUROPÔLE MÉDITERRANÉEN DE L'ARBOIS  
Boîte Postale 80  
13545 AIX EN PROVENCE CEDEX 4  
Tél. 04 42 97 15 -- / Fax 04 42 97 15 --





## **ANNEXES**

